



Etude de l'évolution de la spéciation du zinc dans la phase solide d'un sédiment de curage contaminé, induit par phytostabilisation

Frédéric Panfili

► To cite this version:

Frédéric Panfili. Etude de l'évolution de la spéciation du zinc dans la phase solide d'un sédiment de curage contaminé, induit par phytostabilisation. Ingénierie de l'environnement. Université de Provence - Aix-Marseille I, 2004. Français. NNT: . tel-00718487

HAL Id: tel-00718487

<https://theses.hal.science/tel-00718487>

Submitted on 17 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITE DE PROVENCE
AIX-MARSEILLE I**

N° attribué par la bibliothèque

/ _ / _ / _ / _ / _ / _ / _ / _ / _ /

THESE

Présentée par

Frédéric PANFILI

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université de Provence - Aix-Marseille I

Spécialité : Géochimie de l'environnement

Ecole doctorale : Biosciences de l'environnement chimie et santé

**Etude de l'évolution de la spéciation du zinc dans la phase
solide d'un sédiment de curage contaminé, induit par
phytostabilisation**

Co-directeurs de thèse : Marie-Françoise Libert & Alain Manceau

Date de soutenance : 9 juin 2004

Composition du jury :

Catherine Massiani	Président	Professeur Université de Provence, Marseille
Philippe Hinsinger	Rapporteur	Chargé de recherche INRA, Montpellier
Jean-Louis Morel	Rapporteur	Professeur ENSAIA, Nancy
Agnès Laboudigue	Examineur	Directrice adjointe CNRSSP, Douai
Marie-Françoise Libert	Examineur	Docteur d'Etat CEA, Cadarache
Alain Manceau	Examineur	Directeur de recherche CNRS, Grenoble
Claire Sahut	Examineur	Ingénieur de recherche CEA, Cadarache

**UNIVERSITE DE PROVENCE
AIX-MARSEILLE I**

N° attribué par la bibliothèque

/ _ / _ / _ / _ / _ / _ / _ / _ / _ /

THESE

Présentée par

Frédéric PANFILI

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université de Provence - Aix-Marseille I

Spécialité : Géochimie de l'environnement

Ecole doctorale : Biosciences de l'environnement chimie et santé

**Etude de l'évolution de la spéciation du zinc dans la phase
solide d'un sédiment de curage contaminé, induit par
phytostabilisation**

Co-directeurs de thèse : Marie-Françoise Libert & Alain Manceau

Date de soutenance : 9 juin 2004

Composition du jury :

Catherine Massiani	Président	Professeur Université de Provence, Marseille
Philippe Hinsinger	Rapporteur	Chargé de recherche INRA, Montpellier
Jean-Louis Morel	Rapporteur	Professeur ENSAIA, Nancy
Agnès Laboudigue	Examineur	Directrice adjointe CNRSSP, Douai
Marie-Françoise Libert	Examineur	Docteur d'Etat CEA, Cadarache
Alain Manceau	Examineur	Directeur de recherche CNRS, Grenoble
Claire Sahut	Examineur	Ingénieur de recherche CEA, Cadarache

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au CNRSSP (Centre National de Recherche des Sites et Sols Pollués) et au LGIT (Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique), et a été financé par le CEA de Cadarache et la région PACA. La thèse a été réalisée sous la co-direction d'Alain Manceau, du LGIT, et de Marie-Françoise Libert du LMTE (Laboratoire de Modélisation des transferts de l'Environnement, CEA-Cadarache).

En premier lieu, je remercie Alain Manceau pour la confiance qu'il m'a accordé, pour son exigence et pour les conseils qu'il m'a prodigué (je tacherai de ne pas les oublier), ainsi que Marie-Françoise Libert pour ses encouragements et pour sa sympathie.

Un grand merci à Géraldine Sarret (LGIT) qui a consacré une grande partie de son temps à encadrer ce travail, et qui m'a énormément appris. J'ai également apprécié ses qualités humaines et son ouverture d'esprit.

Merci à Agnès Laboudigue et Fabienne Marseille, du CNRSSP, qui ont contribué pour une part importante à ce travail, ainsi qu'à Valérie Bert et Bertrand Girondelot.

Je suis très reconnaissant à Frédéric Goldschmidt (CNRSSP / IRSN) qui m'a initié aux joies de la microscopie électronique, ainsi qu'à Noureddine Amhamdach et Alain Després du LESTS (Laboratoire d'Etude des Stockages de Surface, IRSN de Fontenay aux-Roses), où ont été réalisées les expériences en MEB-EDS.

Merci à toute l'équipe de la ligne de lumière FAME de l'ESRF, et en particulier à Jean-Louis Hazemann et Olivier Proux, pour leur compétence et leur bonne humeur. Merci également à Matthew Marcus, le responsable de la ligne 10.3.2. de l'ALS (Advanced Light Source, Berkeley USA).

J'associe à ce travail Tatiana Kirpichtchikova, mon binôme de manip, à qui je souhaite bonne chance pour la dernière ligne droite, et pour la suite de sa carrière, ainsi que Lorenzo Spadini (LGIT), qui a réalisé les calculs de spéciation en solution.

Je remercie Nicolas Geoffroy et Bruno Lanson (LGIT) pour leur aide précieuse durant les manip EXAFS, ainsi que Delphine Tisserand et Martine Lanson (LGIT) pour l'analyse et la préparation des échantillons.

J'exprime ma reconnaissance à Catherine Massiani, Président du jury de thèse, Philippe Hinsinger, Jean-Louis Morel, Agnès Laboudigue, Marie-Françoise Libert, Alain Manceau et Claire Sahut d'avoir bien voulu juger ce travail.

Je tiens à saluer mes compagnons de route, en commençant par les nordistes du CNRSSP, pour leur accueil chaleureux, pour leur convivialité et les soirées douaisiennes ; mention spéciale à Benj', le vice-président du Club des Caliméro, dont je ne peux m'empêcher de citer son fameux proverbe : « unch't klein de fudemer ! ». Je n'oublie pas mes compagnons du LGIT, et en particulier Eric, qui venant de Toulouse, a été surpris par tant de chaleur humaine de la part des grenoblois, pourtant réputés plutôt froids (comme quoi les « *a priori* »...).

Enfin, je remercie mes parents et surtout mon père, qui m'a toujours encouragé pendant mes études, Laure, pour son soutien et Elisa, qui est arrivée juste à temps pour assister bien sagement à la soutenance de son papa.

Merci à tous.

RESUME

MOTS CLES : Phytoremédiation - phytostabilisation - rhizosphère - spéciation - zinc - sédiment de curage - *Agrostis tenuis* - *Festuca rubra* - hydroxylapatite - scories Thomas - EXAFS - μ EXAFS

Le curage des sédiments des cours d'eau est nécessaire pour limiter les risques d'inondations et permettre la navigation fluviale. A cause des activités humaines, les sédiments de curage sont souvent contaminés en métaux, ce qui rend leur gestion problématique. Dans ce contexte, la phytostabilisation, une technique de traitement consistant à utiliser des plantes et des amendements minéraux pour réduire la mobilité des métaux dans des matrices solides contaminées, a été testée sur un sédiment de curage prélevé à proximité d'une fonderie de zinc et contaminé principalement par cet élément. Les plantes (*Agrostis tenuis* et *Festuca rubra*) ont été cultivées en serre, dans des mésocosmes d'environ 40 kg, qui contenaient l'un des trois substrats suivants : sédiment, sédiment + hydroxylapatite et sédiment + amendement sidérurgique ; des mésocosmes témoins non-végétalisés ont été placés dans les mêmes conditions.

L'objectif principal de ce travail était de caractériser l'évolution de la spéciation du zinc induite par deux ans de phytostabilisation. Dans un premier temps, les associations géochimiques du zinc dans les différents milieux ont été observées sur des lames minces à l'échelle du micromètre grâce à l'utilisation combinée de techniques de micro-analyse (MEB-EDS, μ XSRF). La spéciation du zinc dans chacune de ces associations a ensuite été déterminée par spectroscopie EXAFS résolue latéralement (μ EXAFS). Le traitement des spectres μ EXAFS par analyse en composantes principales (ACP) a permis l'identification de la sphalérite (ZnS), de la gahnite (ZnAl_2O_4) et de la franklinite (ZnFe_2O_4), qui sont des minéraux primaires certainement d'origine anthropique, et de la ferrihydrite (oxyhydroxyde de fer mal cristallisé) zincifère, d'une association zinc-phosphate, d'un phyllosilicate zincifère et de l'hydrotalcite (oxyhydroxyde d'aluminium) zincifère. Dans un second temps, les espèces zincifères ainsi identifiées ont été quantifiées à l'échelle macroscopique par spectroscopie EXAFS sur poudre. Les spectres EXAFS ainsi obtenus ont été simulés par combinaisons linéaires des spectres EXAFS des espèces zincifères précédemment identifiées, ce qui a permis d'évaluer l'effet du traitement sur la spéciation moyenne du zinc. En deux ans, elle a évolué de façon significative dans les mésocosmes amendés non-végétalisés, puisque l'on observe une diminution de la proportion de ZnS , la phase zincifère initialement majoritaire dans le sédiment, et la néoformation d'un phosphate de zinc. L'évolution de la spéciation du zinc est spectaculaire dans les mésocosmes végétalisés (amendés ou non), puisque dans ce cas, ZnS a été totalement oxydée et d'autres phases zincifères, telles qu'un phosphate de zinc et un phyllosilicate zincifère et / ou de l'hydrotalcite zincifère, se sont formées. La gahnite et la franklinite n'ont été observées qu'à l'échelle microscopique et sont donc des phases minoritaires.

L'étude de la surface des racines des plantes par MEB-EDS, μ XSRF et μ EXAFS a permis de mettre en évidence la présence de précipités d'oxydes de manganèse (birnessite) riches en zinc, et parfois en plomb et en cuivre. Cette espèce chimique a été observée uniquement à la surface des

racines et représente probablement une contribution minoritaire au processus global de l'immobilisation du zinc.

Au bout de deux années, la phytostabilisation a permis la formation de phases zincifères plus stables que ZnS dans les conditions atmosphériques d'un dépôt de surface, indiquant que le zinc présent dans le sédiment phytostabilisé est potentiellement moins mobile que dans le sédiment seul. Ainsi, dans notre cas, la phytostabilisation limiterait donc la dispersion du zinc dans l'environnement.

ABSTRACT

KEYWORDS : Phytoremediation - phytostabilization - rhizosphere - speciation - zinc - dredged sediment - *Agrostis tenuis* - *Festuca rubra* - hydroxylapatite - Thomas basic slag - EXAFS - μ EXAFS

The maintenance of waterways generates large amounts of dredged sediments, which are deposited on adjacent land surfaces. These sediments are often rich in metal contaminants and present a risk to the local environment. Understanding how the metals are immobilized at the molecular level is critical for formulating effective metal containment strategies, such as phytostabilization. In this work, the mineralogical transformations of Zn-containing phases induced by two graminaceous plants (*Agrostis tenuis* and *Festuca rubra*) in a contaminated sediment, untreated or amended with hydroxylapatite or Thomas basic slag, were investigated after two years of pot experiment by scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive spectrometry (SEM-EDS), synchrotron-based X-ray micro-fluorescence (μ SXRF), and powder and laterally-resolved extended X-ray absorption fine structure (μ EXAFS) spectroscopy.

The number and nature of Zn species were evaluated by principal component (PCA) and least-squares fitting (LSF) analysis of the entire set of μ EXAFS spectra, which included up to 32 individual spectra from regions of interest varying in chemical composition. Seven Zn species were identified at the micrometer-scale : sphalerite, gahnite, franklinite, Zn-containing ferrihydrite and phosphate, (Zn-Al)-hydroxalite, and Zn-substituted, kerolite-like, trioctahedral phyllosilicate.

Bulk fractions of each species were quantified by LSF of the powder EXAFS spectra to linear combinations of the identified Zn species spectra. This step allowed us to assess the effect of the treatment on the medium zinc speciation. In the amended but unvegetated sediment, Zn speciation has significantly changed, since the proportion of sphalerite, the main Zn pool initially present in the sediment, has decreased, and a new Zn species, a Zn-phosphate, has been formed. In the vegetated sediment (amended or not), dramatic changes were observed. Indeed in this case, ZnS has almost completely dissolved and the released Zn bound to phosphate and to a lesser extent to Zn phyllosilicate plus (Zn,Al)-hydroxalite. Gahnite and franklinite were observed only at microscopic scale, hence they represent minor Zn phases.

A study of the plant roots surface, performed by MEB-EDS, μ SXRF and μ EXAFS, brought to the fore the formation of Mn-oxyde (birnessite) precipitates, which contained Zn, and sometimes Pb and Cu. This association was observed only on the root surface, and hence probably contributed for a minor part to the whole process of Zn sequestration.

At last, the phytostabilization has induced the formation, in important amount, of less soluble Zn species than ZnS under the atmospheric conditions encountered in a sediment deposit. Thus, we can say that in our case, the Zn mobility in the treated sediment is reduced as compared to the non-treated sediment.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

I. CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	7
---	----------

I.1. LES POLLUANTS MÉTALLIQUES	7
I.1.1. GÉNÉRALITÉS.....	7
I.1.1.1. Les éléments traces dans l'environnement.....	7
I.1.1.2. Origine naturelle dans les sols et les sédiments.....	7
I.1.1.3. Origine anthropique.....	8
I.1.1.3.1. L'activité minière et les fonderies	8
I.1.1.3.2. L'agriculture	9
I.1.1.3.3. Les autres sources	10
I.1.2. LE ZINC	10
I.1.2.1. Généralités.....	10
I.1.2.2. Comportement géochimique	11
I.1.2.2.1. Dans les sols et les sédiments.....	11
I.1.2.2.2. Dans les eaux naturelles	11
I.1.2.3. Toxicité.....	12
I.2. LES SÉDIMENTS	12
I.2.1. GÉNÉRALITÉS.....	12
I.2.1.1. Origine des sédiments.....	12
I.2.1.2. Formation	13
I.2.2. CARACTÉRISTIQUES DES SÉDIMENTS.....	14
I.2.2.1. Les principaux constituants d'un sédiment	14
I.2.2.2. Caractéristiques physico-chimiques des sédiments.....	15
I.2.2.2.1. Le pH et le potentiel redox.....	15
I.2.2.2.2. La capacité d'échange cationique (CEC).....	16
I.3. FIXATION DU ZINC ET DES MÉTAUX SUR LES DIFFÉRENTES PHASES PORTEUSES	17
I.3.1. RAPPELS SUR LES DIFFÉRENTS MÉCANISMES DE FIXATION	17
I.3.1.1. L'adsorption	17
I.3.1.1.1. Adsorption non spécifique (physisorption).....	17
I.3.1.1.2. Adsorption spécifique (chimisorption).....	18
I.3.1.2. Substitution isomorphique.....	18
I.3.1.3. Précipitation homogène et hétérogène, et co-précipitation.....	18
I.3.2. LES PHASES PORTEUSES	20
I.3.2.1. Les argiles.....	20
I.3.2.1.1. Structure	20
I.3.2.1.2. Mécanismes de fixation	22
I.3.2.2. Les oxyhydroxydes de fer	22
I.3.2.2.1. Structure	22
I.3.2.2.2. Mécanismes de fixation	23
I.3.2.3. Les oxyhydroxydes de manganèse	24
I.3.2.3.1. Structure	24
I.3.2.3.2. Mécanismes de fixation	24
I.3.2.4. La matière organique.....	25
I.3.2.5. Les phosphates	27
I.3.2.6. Les carbonates	29
I.3.3. LES SULFURES	30
I.4. IMPACT DE LA MISE EN DÉPÔT DE SÉDIMENTS SUR LA MOBILITÉ DES MÉTAUX.....	31
I.4.1. MODIFICATION DE LA SPÉCIATION.....	31
I.4.2. MIGRATION DES MÉTAUX DANS LE SOL SOUS-JACENT	32

I.5.	LES DIFFÉRENTES TECHNIQUES DE TRAITEMENT	33
I.5.1.	RAPPELS SUR LES PRINCIPALES TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES SOLS ET DES SÉDIMENTS CONTAMINÉS	33
I.5.2.	LA PHYTOREMÉDIATION	33
I.5.3.	LA PHYTOSTABILISATION	34
I.5.3.1.	Principe.....	34
I.5.3.2.	Efficacité et limites de la phytostabilisation.....	35
I.5.4.	L'IMMOBILISATION CHIMIQUE.....	36
I.5.4.1.	Description et effets de différentes phases stabilisantes sur le comportement géochimique des métaux	36
I.5.4.1.1.	Les amendements organiques	36
I.5.4.1.2.	Le chaulage	36
I.5.4.1.3.	Les aluminosilicates.....	37
I.5.4.1.4.	Les oxyhydroxydes de fer et de manganèse.....	38
I.5.4.1.5.	L'hydroxylapatite et les phosphates	38
I.5.4.1.6.	Les scories Thomas (ou amendement sidérurgique).....	40
I.5.4.2.	Efficacité relative des différentes phases stabilisantes	42
I.6.	EFFET DES PLANTES DANS LA RHIZOSPHERE ET CONSÉQUENCES SUR LA MOBILITÉ DES MÉTAUX	43
I.6.1.	LE PH ET LE POTENTIEL REDOX	43
I.6.2.	LES EXUDATS RACINAIRES	44
I.6.2.1.	Le mucilage et les macromolécules organiques	44
I.6.2.2.	Les petites molécules organiques	45
I.6.3.	CHANGEMENTS MINÉRALOGIQUES ET MODIFICATION DES CONCENTRATIONS IONIQUES ..	46
I.6.4.	CONCLUSION SUR L'EFFET DES PLANTES SUR LE COMPORTEMENT DES MÉTAUX	47
I.7.	LES MÉTAUX DANS LES PLANTES	47
I.7.1.	RAPPELS	48
I.7.1.1.	Structure type des cellules végétales	48
I.7.1.2.	Structure type d'une racine	48
I.7.2.	LA PAROI CELLULAIRE DES RACINES	49
I.7.3.	PRISE EN CHARGE DES MÉTAUX DANS LE CYTOSOL.....	50
I.7.3.1.	Les phytochélatines	50
I.7.3.2.	Les acides organiques.....	50
I.7.4.	LES DÉPÔTS MÉTALLIQUES : LOCALISATION ET COMPOSITION.....	51
I.7.5.	CONCLUSION SUR LES MÉTAUX DANS LES PLANTES	52
I.8.	CONCLUSION BIBLIOGRAPHIQUE.....	52

II. CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES..... 57

II.1.	MATERIELS.....	57
II.1.1.	LE SÉDIMENT	57
II.1.2.	LES PLANTES.....	58
II.1.3.	LES AMENDEMENTS : L'HYDROXYLAPATITE ET L'AMENDMENT SIDÉRURGIQUE.....	58
II.1.4.	LA CULTURE EN SERRE	59
II.2.	METHODES	60
II.2.1.	LE CHOIX DES TECHNIQUES	60
II.2.2.	DÉMARCHE ANALYTIQUE ET TECHNIQUES EMPLOYÉES	61
II.2.2.1.	Localisation des métaux	61
II.2.2.1.1.	La microscopie électronique à balayage couplée à la micro-analyse X.....	61
II.2.2.1.2.	La micro-fluorescence X sur rayonnement synchrotron (μSXRF).....	61
II.2.2.2.	Détermination de la spéciation et quantification des espèces chimiques	62
II.2.2.2.1.	L'EXAFS	62
II.2.2.2.2.	Le μEXAFS	64
II.2.2.2.3.	Utilisation couplée du μEXAFS et de l'EXAFS.....	65
II.3.	LES ECHANTILLONS.....	66
II.3.1.	LES SUBSTRATS ET LEURS FRACTIONS GRANULOMÉTRIQUES	66

II.3.1.1.	Préparation	66
II.3.1.1.1.	Le fractionnement granulométrique.....	66
II.3.1.1.2.	Minéralisation des substrats bruts et de leurs fractions.....	66
II.3.1.2.	Analyses pratiquées.....	66
II.3.2.	LES COMPOSÉS DE RÉFÉRENCES ZN-HYDROXYLAPATITE ET ZN-AMENDEMENT SIDÉRURGIQUE.....	67
II.3.2.1.	Les différentes conditions expérimentales	67
II.3.2.2.	Préparation	67
II.3.2.3.	Analyses pratiquées.....	68
II.3.3.	LES RACINES ET LES SUBSTRATS VÉGÉTALISÉS ET NON-VÉGÉTALISÉS	68
II.3.3.1.	Préparation	68
II.3.3.2.	Analyses pratiquées.....	69

III. CHAPITRE III : ETUDES PRÉLIMINAIRES..... 73

III.1.	CARACTERISATION DES SUBSTRATS (SÉDIMENT AMENDÉ ET NON-AMENDÉ)	73
III.1.1.	FRACTIONNEMENTS GRANULOMÉTRIQUES ET ANALYSES ÉLÉMENTAIRES DES FRACTIONS ISOLÉES, POUR LES TROIS SUBSTRATS	73
III.1.1.1.	Répartition massique des fractions granulométriques.....	73
III.1.1.2.	Teneurs élémentaires dans les fractions granulométriques	74
III.1.2.	ANALYSE MINÉRALOGIQUE DE QUELQUES FRACTIONS.....	77
III.1.3.	CONCLUSION	79
III.2.	ETUDE DES COMPOSÉS DE RÉFÉRENCES ZN-AMENDEMENT	79
III.2.1.	ETUDE DES COMPOSÉS DE RÉFÉRENCE ZINC- AMENDEMENT SIDÉRURGIQUE	79
III.2.1.1.	Caractérisation minéralogique de l'amendement sidérurgique	79
III.2.1.2.	Effet du vieillissement	80
III.2.1.3.	Analyse EXAFS.....	81
III.2.1.3.1.	Résultats et discussion	82
III.2.1.3.2.	Conclusion	84
III.2.2.	ETUDE DES COMPOSÉS DE RÉFÉRENCE ZN-HYDROXYLAPATITE	85
III.2.2.1.	Analyse EXAFS.....	85
III.2.2.1.1.	Résultats et discussion	86
III.2.2.1.2.	Conclusion	88
III.2.3.	CONCLUSION SUR L'ÉTUDE DES COMPOSÉS DE RÉFÉRENCES ZINC-AMENDEMENT	88

IV. CHAPITRE IV : IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES PHASES ZINCIFÈRES DANS LES MÉSOCOSMES 93

IV.1.	IDENTIFICATION DES PHASES ZINCIFÈRES.....	93
IV.1.1.	ANALYSE DES LAMES MINCES PAR MEB-EDS.....	93
IV.1.2.	ANALYSE DES LAMES MINCES PAR μ SXRF ET μ EXAFS	94
IV.1.3.	TRAITEMENT DES SPECTRES μ EXAFS PAR ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES ..	94
IV.2.	QUANTIFICATION DES PHASES ZINCIFÈRES.....	96

V. CHAPITRE V : CARACTÉRISATION DES PHASES MINÉRALES PRÉSENTES À LA SURFACE DES RACINES..... 148

V.1.	ETUDE DE LA SURFACE DE RACINES LYOPHILISÉES PAR MEB-EDS	149
V.1.1.	LES DIFFÉRENTS TYPES DE GRAINS.....	149
V.1.2.	LA FRÉQUENCE D'OBSERVATION DES DIFFÉRENTS TYPES DE GRAINS.....	154
V.2.	CARACTÉRISATION DES PRÉCIPITÉS DE MANGANÈSE ET DES AUTRES GRAINS.....	155
V.2.1.	SPÉCIATION DU ZINC ET DU MANGANÈSE DANS LES PRÉCIPITÉS DE MANGANÈSE	155
V.2.2.	SPÉCIATION DU ZINC DANS LES AUTRES GRAINS.....	160

V.3.	DISCUSSION	162
V.4.	CONCLUSION.....	163
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....		167
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		175
ANNEXE.....		199

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Principaux composés solubles inorganiques du zinc dans les eaux naturelles ; d'après Stumm et Morgan (1996).	11
Figure I.2 : Principales réactions bio-géochimiques intervenant lors de la diagénèse précoce ; d'après Wallmann et al. (1996). C _{org} désigne le carbone organique. Toutes ces réactions sont catalysées par les micro-organismes.	13
Figure I.3 : Les différents mécanismes de fixations ; d'après Charlet et Manceau (1993).	19
Figure I.4 : Structure d'un feuillet TOT ; d'après Lanson et Bouchet (1995).	21
Figure I.5 : Représentation de la structure de quelques oxyhydroxydes de fer bien cristallisés. (a) lépidocrocite (γ FeOOH); (b) goethite (α FeOOH); (c) akaganeite (β FeOOH); (d) hématite (α Fe ₂ O ₃) ; d'après Manceau et Drits (1993).	23
Figure I.6 : Principaux OHM idéalement cristallisés : birnessite triclinique (a) et hexagonale (b), chalcophanite (c). Les OHM suivants sont des tectomanganates, (d) todorokite ; psilomélane (e) ; hollandite (f) ; ramsdellite (g) ; pyrolusite (h) ; d'après Manceau et Charlet (1992).	24
Figure I.7 : Structure schématique des substances humiques ; d'après Chenu et Bruand, (1997).	26
Figure I.8 : Modèles structuraux des complexes Zn-AH (a) Complexe de sphère interne pour de faibles concentrations en zinc (10^{-3} à 10^{-2} mmol.g ⁻¹). Les ligands majoritaires sont des groupements carboxyles monodentates; (b) Complexes de sphère externe pour de fortes concentrations en zinc (7.6mmol.g ⁻¹) ; d'après Sarret (1998).	27
Figure I.9 : Stabilité des phosphates de zinc en fonction du pH et de la teneur en phosphate. C _{Zn} ²⁺ = C _{Fe} ²⁺ = 10 ⁻⁶ M, C _{Ca} ²⁺ = C _{HCO₃⁻ = 10⁻³ M ; en pointillés C_{Zn}²⁺ = 10⁻⁵ M ; d'après Nriagu (1984).}	28
Figure I.11 : Représentation de quelques acides organiques et structure d'un acide aminé ; (a) oxalate, (b) malate, (c) citrate, (d) acide aminé (R = H glycine ; R = CH ₂ SH cystéine ; R = CH ₂ CH ₂ COOH glutamate).	45
Figure I.12 : Représentation schématique des principales interactions entre le système racinaire et le sol ; d'après Hinsinger (2001b).	47
Figure I.13 : Représentation schématique de cellules végétales types ; d'après Mehra et Farago (1994).	48
Figure I.14 : Représentation schématique d'une coupe transversale d'une racine type ; d'après Mehra et Farago (1994).	49
Figure I.15 : Modèle du mécanisme de tolérance au zinc ; (γ EC) _n G désigne les phytochélatines ; d'après Ernst et al. (1992).	52
Figure II.1 : Représentation schématique de l'utilisation combinée du μ EXAFS et de l'EXAFS pour identifier et quantifier des espèces chimiques de l'élément analysé dans un échantillon naturel.	65
Figure II.2 : Schéma du montage expérimental.	68
Figure II.3 : Description schématique des différents échantillons prélevés dans les mésocosmes et des analyses pratiquées.	70
Figure III.1 : Répartition granulométriques des trois substrats (% massique).	73
Figure III.2 : Histogrammes de teneurs élémentaires dans les trois substrats bruts et dans leur fractions granulométriques.	75
Figure III.3 : Diffractogramme d'une préparation orientée de la fraction argileuse (<2 μ m) du sédiment (T) et du sédiment amendé par l'AP (TAP).	78
Figure III.4 : Diffractogramme de poudre de l'amendement sidérurgique. L : larnite (β -Ca ₂ SiO ₄) ; CaFeTi Ox (Ca ₃ Fe ₂ TiO ₈) ; W : wuestite (FeO) ; P : portlandite (Ca(OH) ₂) ; C : calcite ; B : bémentite (Mn ₈ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₁₀) ; CaMgFeSi (Ca ₂ Fe _{1.2} Mg _{0.4} Si _{0.4} O ₅) ; Ch : chaux (Ca _{0.9} Mn _{0.1} O).	80
Figure III.5 : Diffractogramme de poudre de l'AS vieilli 6 mois dans l'eau. On notera la faible intensité du signal de la larnite par rapport au diffractogramme de l'AS non vieilli. L : larnite (β -Ca ₂ SiO ₄) ; CaFeTi Ox (Ca ₃ Fe ₂ TiO ₈) ; W : wuestite (FeO) ; P : portlandite (Ca(OH) ₂) ; C : calcite ; B :	

béménite ($\text{Mn}_8\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_{10}$) ; CaMgFeSi ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mg}_{0.4}\text{Si}_{0.4}\text{O}_5$) ; CaMnOH ($\text{Ca}_3[\text{Mn}(\text{OH})_6]_2$) ; Ch : chaux ($\text{Ca}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$).....	81
Figure III.6 : Spectre EXAFS au seuil K du zinc des composés de références zinc-amendement sidérurgique, ainsi que les spectres de la ferrihydrite-Zn (ZnFh) et du phytate de zinc (ZnPhytate), un phosphate de zinc.	82
Figure III.7 : Comparaison du spectre EXAFS ZnAS5045 avec le phytate de zinc (ZnPhytate) et avec la ferrihydrite-Zn (ZnFh). Le meilleur accord est obtenu pour cette dernière phase.	83
Figure III.8 : Comparaison et simulation à 2 composés du spectre EXAFS ZnAS1047 et de sa transformée de Fourier.....	83
Fig. III.9 : Spectre EXAFS au seuil K du zinc et transformées de Fourier des composés de références zinc-hydroxylapatite, ainsi que de divers phosphates de zinc.	85
Figure III.10 : Comparaison des spectres EXAFS ZnAP505 et ZnAP1045 avec le phytate de zinc (a) ; comparaison des spectres EXAFS ZnAP506 et ZnAP1046 entre eux (b).....	86
Figure III.11 : Diffractogrammes de l'AP (en noir) et de la référence ZnAP5045 (en rouge), qui met en évidences la formation de scholzite (S).	87
Figure IV.1 : (a et b) micrographies obtenues en électrons secondaires ; (c) spectre EDS d'une association géochimique zincifère (échantillon ASFR). (d) Le spectre μEXAFS au seuil K du zinc de cette association (trait plein) a été simulé par 76 % of ZnS (pointillés) ; le pourcentage très différent de 100 % est dû au phénomène de « self-absorption ».	94
Figure IV.2 : Simulations de spectre EXAFS de minéraux zincifères de référence par combinaison linéaire des 10 composants principales ; les références testées sont : un phosphate zincifère (ZnAP1045), la sphalerite (ZnS), un phyllosilicate fortement substitué en zinc (une kérolite zincifère de formule $\text{Si}_4(\text{Mg}_{0.9}\text{Zn}_{2.1})\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, notée ZnKer210), de l'hydrotalcite zincifère ($\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\cdot(\text{CO}_3)_{0.5}$, notée ZnHyd), de la gahnite (ZnAl_2O_4), de la ferrihydrite zincifère (notée ZnFh), l'hopeite ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), de la goethite zincifère ($\alpha[\text{Fe,Zn}]\text{OOH}$, notée ZnGoet), de la franklinite (ZnFe_2O_4), un phyllosilicate faiblement substitué (une kérolite zincifère de formule $\text{Si}_4(\text{Mg}_{2.7}\text{Zn}_{0.03})\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, notée ZnKer030), et la zincite (ZnO). Les spectres EXAFS des références sont représentés en trait plein et les spectres simulés en pointillés.	95
Figure IV.3 : Exemple de simulation du spectre EXAFS au seuil K du zinc du sédiment brut (échantillon T) à l'aide de 1, 2 et 3 références.....	96
Figure IV.4 : Proportions des espèces zincifères dans l'ensemble des échantillons déterminées par simulation des spectres EXAFS expérimentaux. La précision sur une espèce donnée est d'environ 10 % (par rapport à la quantité totale de zinc).	97
Figure V.1 a : Micrographie obtenue en électrons rétrodiffusés d'un grain présent à la surface d' <i>Agrostis tenuis</i> cultivée sur le sédiment amendé par de l'hydroxylapatite (échantillon APAT) et son spectre EDS. Ce grain appartient au type 1 (Mn), comme la plupart des grains visibles sur cette micrographie.....	150
Figure V.1 a' : Micrographie (électrons rétrodiffusés) d'un des grains de forme nodulaire présent à la surface de <i>Festuca rubra</i> cultivée sur le sédiment non amendé (échantillon TFR) et son spectre EDS (type 1).....	150
Figure V.1 b : Micrographie (électrons rétrodiffusés) d'un des grains présent à la surface de <i>Salix viminalis</i> cultivé sur le sédiment non amendé (échantillon TSV) et son spectre EDS (type 2 (Ca)).	150
Figure V.1 b' et c : Exemples de spectres EDS d'un grain d'apatite (type 2) et d'un grain de type 3 (Si).	151
Figure V.1 d : Exemples de spectres EDS de type 4 (Fe).	151
Figure V.1 e : Exemples de spectres EDS de type 5 (S).	151
Figure V.1 f et g : Exemples de spectres EDS de type 6 (K) et 7 (Al), respectivement.	152
Figure V.2 : Micrographie (électrons rétrodiffusés) d'un amas de grains de type 1 (Mn) observés à la surface de <i>Festuca rubra</i> cultivée sur le sédiment non-amendé. Les cartographies élémentaires montrent que ces grains sont riches en manganèse, zinc et plomb, les trois éléments étant fortement corrélés.	152
Figure V.3 : (a) Micrographies (électrons rétrodiffusés) de grains riches en manganèse présents à la surface de <i>Festuca rubra</i> cultivée sur le sédiment non amendé (échantillon TFR) . (b) Micrographies (électrons rétrodiffusés (b) et secondaires (b')) d' <i>Agrostis tenuis</i> cultivée dans le	

sédiment amendé par l'AP (échantillon APAT). L'association intime des grains riches en manganèse avec les tissus végétaux suggère qu'il ne s'agit pas de particules de sédiment adhérentes à la racine mais de précipités racinaires.....	153
Figure V.4 : Histogrammes des fréquences d'observation des différents types de grains selon l'espèce végétale et le substrat de culture.	154
Figure V.5 : (a) Cartographie élémentaire trois-couleurs du zinc (rouge), du manganèse (vert) et du fer (bleu) obtenue par μ SXRF d'une racine de <i>Festuca rubra</i> cultivée dans le sédiment seul (échantillon TFR grain n°1). Les précipités de manganèse riches en zinc sont de couleur jaunâtre. Des grains isolés de fer purs (en bleu) et mélangés à du zinc (en magenta) sont visibles dans la partie droite de la cartographie. (b) Spectre μ EXAFS au seuil K du manganèse du précipité et sa simulation à un composé, ainsi que leurs transformées de Fourier (TF) ; le pic noté C sur la TF traduit la présence de manganèse (III) dans l'espace interfoliaire. (c) Spectre μ EXAFS au seuil K du zinc du précipité et sa simulation à un composé, ainsi que leurs TF ; les pics notés B et C mettent en évidence la présence de voisins manganèse.	157
Figure V.6 : Représentation schématique du mode de fixation du zinc sur un feuillet de birnessite ; d'après Manceau et al. (2000a). Dans le précipité analysé par μ EXAFS (TFRpt1), le zinc est majoritairement en coordinence tétraédrique en raison du faible taux de recouvrement en zinc. Le zinc partage trois sommets (O, OH) des octaèdres de manganèse (IV) et il est complexé par une ou trois molécules d'eau dans l'espace interfoliaire, selon la coordinence.	158
Figure V.7 : Comparaison des spectres μ EXAFS au seuil K du zinc et de leurs transformées de Fourier (TF) de deux précipités de manganèse (TFRpt1 et TFRpt6) présents sur des racines de <i>Festuca rubra</i> cultivées sur le sédiment non-amendé (échantillon TFR). Les pics caractéristiques des interactions zinc/manganèse (voir flèches) sont absents de la TF du précipité TFRpt6, ce qui suggère que le zinc n'est pas associé à la birnessite à l'échelle moléculaire.	159
Figure V.8 : Spectre μ EXAFS au seuil K du zinc du précipité de manganèse TFRpt6 et sa simulation à deux composés, ainsi que leurs transformées de Fourier. Bien que la simulation du spectre μ EXAFS soit de bonne qualité, la seconde couche atomique du spectre simulé diffère de celle du spectre expérimental (voir insertion).	159
Figure V.9 : (a) Spectre EXAFS au seuil K du zinc du grain TATpt2 (échantillon TAT grain n°2) et sa simulation à un composé, ainsi que leurs transformées de Fourier (TF); (b) spectre EXAFS au seuil K du zinc du grain ASDCpt5 (échantillon ASDC grain n°5) et ses simulations à un et deux composés, et leurs TF.....	160
Figure V.10 : (a) Cartographie élémentaire trois-couleurs du zinc (rouge), du fer (bleu) et du manganèse (vert) obtenue par μ SXRF d'une racine d' <i>Agrostis tenuis</i> cultivée sur du sédiment non-amendé (échantillon TAT grain n°3). Le zinc couvre toute la surface de la racine de façon diffuse. Le dépôt (encadré en blanc) contient du fer et du zinc comme l'indique la couleur magenta. Les précipités (flèches) sont riches en manganèse et en zinc comme l'indique leur couleur jaune. (b) Spectre μ EXAFS au seuil K du zinc du dépôt et ses spectres simulés à un et deux composés, ainsi que leurs transformées de Fourier.	161

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Teneurs moyennes de quelques éléments contenus dans les principaux compartiments solides terrestres (en mg.kg^{-1}).	8
Tableau I.2 : Teneurs en métaux dans les principaux fertilisants agricoles (en mg.kg^{-1} de matière sèche).	10
Tableau I.3 : Impact de l'activité humaine sur la teneur en métaux dans les sédiments.	12
Tableau I.4 : Classification simplifiée des minéraux argileux ; d'après Lanson et Bouchet (1995).	21
Tableau I.5 : Solubilité (K_{sp}) de quelques minéraux plombifères et zincifères ; d'après Cotter-Howells et Caporn (1996) et Nriagu (1984) ^a	28
Tableau I.6 : Solubilité (K_{sp}) de quelques sulfures métalliques ; d'après Di Toro et al. (1990).	31
Tableau II.1 : Concentrations de quelques éléments traces et principales caractéristiques du sédiment étudiés en début d'expérience (d'après Marseille et al., 2001).	58
Tableau II.2 : Dénomination générale des échantillons.	59
Tableau II.3 : Dénomination des composés Zn-AP (à gauche) et Zn-AS (à droite).	67
Tableau III.1 : Teneurs élémentaires dans les trois substrats bruts et dans leurs fractions granulométriques.	74
Tableau III.2 : Comparaison entre les teneurs élémentaires dans les substrats bruts et les teneurs obtenues par la somme des fractions.	76
Tableau III.3 : Analyses minéralogique des fractions granulométriques grossières et fines du sédiment (T).	78
Tableau V.1 : Classement des différents types de grains observés à la surface des racines pour tous les échantillons.	149
Tableau V.2 : Fréquences d'observation des différents types de grains selon l'espèce végétale et le substrat de culture.	154

INTRODUCTION

L'entretien des cours d'eau, par des opérations de curage menées régulièrement, est nécessaire pour permettre la navigation fluviale et limiter les risques d'inondations. A cause des activités humaines, les sédiments de curage sont souvent contaminés en métaux. Les principales phases métallifères initialement présentes dans les sédiments en place sont généralement des sulfures, phases minérales instables dans les conditions physico-chimiques de la surface. Leur mise en contact avec l'air, comme cela se produit lors du curage, peut donc entraîner une remobilisation des métaux et leur dispersion dans l'environnement. Le volume de sédiments excavé est très important (selon les sources, entre 3 et 6 millions de m³/an en France, dont environ 200 000 m³/an pour le Nord-Pas de Calais (<http://www.inra.fr/Internet/Produits/dpenv/curage.htm#r40> ; Assié et Hardy, 2002), et leur contamination rend leur gestion problématique. Le problème lié à la prise en charge des sédiments de curage risque de s'aggraver, puisque l'on estime que les volumes à extraire sont en augmentation (environ 4 millions de m³ pour les dix ans à venir dans le Nord-Pas de Calais, Assié et Hardy, 2002). Les solutions adoptées jusqu'à présent consistent principalement à stocker les sédiments dans des sites de dépôts sans précautions particulières, et dans une moindre mesure, à répandre les sédiments le long des berges (régalage) et sur les sols agricoles (Berteau et al., 1993; Assié et Hardy, 2002). La prise de conscience du caractère potentiellement toxique des sédiments a fait apparaître la nécessité de trouver des solutions alternatives à ces pratiques. A l'heure actuelle, les techniques de traitement disponibles (par exemple l'incinération et le confinement) ont un coût environnemental (production de CO₂ pour l'incinération, par exemple) et financier prohibitif. La dernière décennie a vu l'émergence de nouvelles techniques de traitement basées sur l'utilisation de plantes, qui commencent à se développer et sont même déjà utilisées à grande échelle aux USA (Van Der Lelie et al., 2001) ; ces techniques se regroupent sous le terme de phytoremédiation. Parmi ces différentes techniques, la phytostabilisation, basée sur l'utilisation de plantes tolérantes aux métaux et de phases stabilisantes, est une des solutions qui pourrait répondre au problème des sédiments de curage. La phytostabilisation n'est pas une technique de décontamination, mais vise à immobiliser et à contenir les métaux dans la matrice solide et ainsi, réduire les risques de dispersion des contaminants dans les eaux, l'atmosphère et les sols environnants.

Face au problème posé par la gestion des sédiments de curage, une étude sur la phytostabilisation d'un sédiment de curage a été développée par le Centre National de Recherche des Sites et Sols Pollués (Douai) depuis mai 2000, dans le cadre du programme de recherche européen PHYTODEC (www.phytodec.nl). La phytostabilisation est habituellement employée dans le cas de sols contaminés et, à ma connaissance, c'est la première fois que ce traitement est testé sur un sédiment de curage. L'impact du traitement sur la mobilité des métaux a été évalué par deux approches complémentaires. La première approche est basée sur des techniques d'extractions chimiques, et sur le suivi des transferts des métaux dans les plantes et dans les eaux ; ce travail a été réalisé au CNRSP par Fabienne Marseille, Valérie Bert et Bertrand Girondelot. Cette approche est indispensable car elle a permis de sélectionner les meilleures espèces végétales et amendements parmi ceux testés dans cette expérience de phytostabilisation, et d'évaluer l'efficacité du traitement en terme de quantité de zinc relargué dans les lixiviats et accumulé dans les parties aériennes des

plantes, et en terme de modifications des pools de Zn déterminés par extractions chimiques. Toutefois, cette approche macroscopique ne peut rendre compte des modifications de la forme chimique des métaux induites lors de la phytostabilisation. Afin de répondre à cette question, une seconde approche basée sur des techniques de caractérisation physique a été utilisée, et fait l'objet du travail de thèse présenté.

La spéciation du zinc dans le sédiment initial ayant été déterminée précédemment (Isaure, 2001), **le but de ce travail est de mettre en évidence les changements de spéciation du zinc induits par deux ans de phytostabilisation dans différentes conditions (espèces végétales et types d'amendement)**. L'identification et la quantification des différentes formes chimiques d'un métal dans une matrice complexe et hétérogène comme un sédiment n'est pas chose facile pour plusieurs raisons. Les polluants métalliques sont généralement présents en faible concentration et distribués sous plusieurs formes chimiques. Certaines formes peuvent être cristallisées, mais les métaux sont plus généralement adsorbés sur les constituants de la matrice et / ou présents sous formes amorphes, ce qui rend leur identification difficile par les techniques classiquement employées en sciences du sol. La spectroscopie d'absorption X (EXAFS) est une technique sensible aux éléments traces qui sonde l'environnement local de l'élément analysé, ce qui la rend donc sensible aux phases adsorbées et amorphes. Cependant, elle rend compte de l'environnement moyen d'un métal, et est donc peu sensible aux espèces minoritaires, en particulier si l'environnement du métal dans ces espèces est constitué d'atomes légers. Différentes stratégies permettent de contourner cette difficulté, comme le couplage de la spectroscopie EXAFS avec des extractions chimiques, ou l'utilisation d'un faisceau focalisé sur quelques micromètres (μ EXAFS). C'est cette dernière technique novatrice qui a été utilisée dans ce travail.

Une première étape a consisté à localiser les associations géochimiques du zinc à l'échelle microscopique par microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X (MEB-EDS) et par micro-fluorescence X sur rayonnement synchrotron (μ XSRF). La spéciation du zinc dans ces associations géochimiques a ensuite été déterminée par spectroscopie μ EXAFS. Cette technique permet d'obtenir l'information sur un volume beaucoup plus petit par rapport à l'EXAFS non résolu, ce qui accroît la probabilité d'isoler le signal de phases métallifères pures, qu'elles soient majoritaires ou minoritaires. Les spectres μ EXAFS ont ensuite été traités par analyse en composantes principales, afin de déterminer le nombre et la nature des phases présentes dans les échantillons. Une fois ces phases identifiées, elles ont été quantifiées à l'échelle macroscopique en simulant les spectres EXAFS sur poudre par combinaisons linéaires des phases zincifères précédemment identifiées.

Ce manuscrit comporte cinq parties :

- La première partie est une synthèse bibliographique qui traite des sédiments et de ses constituants, de l'interaction entre ces constituants et les métaux, en particulier le zinc, des techniques de traitement des sols, et en particulier la phytostabilisation, et de l'effet des plantes dans la rhizosphère et leur impact sur la mobilité des métaux.
- La seconde partie est consacrée à la description du dispositif expérimental, des échantillons et de la démarche analytique utilisée.

- La troisième partie porte sur les études préliminaires, qui sont : la caractérisation chimique, granulométrique et minéralogique des substrats (sédiment amendé et non-amendé), la caractérisation minéralogique d'un des deux amendements utilisés par diffraction des rayons X, et l'analyse EXAFS sur poudre au seuil K du zinc des amendements utilisés, mis en contact avec des solution de zinc.
- La quatrième partie constitue le point phare de ce travail de thèse, puisqu'il y est question de l'identification et la quantification des phases zincifères présentes dans le sédiment traité et non traité. L'effet des amendements et des plantes est discuté. Cette partie est présentée sous forme d'article.
- La cinquième partie porte sur l'analyse des grains et des précipités présents à la surface des racines.

Chapitre I : Revue bibliographique

I. Chapitre I : Revue bibliographique

I.1. Les polluants métalliques

I.1.1. Généralités

I.1.1.1. Les éléments traces dans l'environnement

La lithosphère se compose à 99% de 10 éléments (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti et P). Le terme "éléments traces" (ET) désigne tous les autres éléments, métaux et non métaux (ex. As), présents à l'état de traces (<0,1%) dans la croûte terrestre. Par commodité le terme « métal » sera employé dans la suite pour désigner les ET, bien que tous les ET ne sont pas des métaux. Les métaux sont naturellement présents en proportions diverses dans tous les compartiments de la biosphère, incluant les êtres vivants. Certains de ces éléments, i.e. les oligo-éléments comme par exemple le zinc, le cuivre et l'arsenic, sont même indispensables aux végétaux et animaux à faible dose. Durant des siècles, les teneurs en métaux dans le milieu naturel ont peu varié, mais avec l'avènement de l'ère industrielle, les activités humaines sont devenues une nouvelle source d'émission de métaux, les concentrant dans l'air (Nriagu, 1989), l'eau (Stumm et Morgan, 1996) et les sols (Kabata-Pendias et Pendias, 1992; Alloway, 1995; Baize, 1997), et représentent un risque de contamination de la faune et la flore. Les sols et les sédiments constituent naturellement les réceptacles de tous les polluants métalliques (et organiques). Les métaux y sont plus ou moins fortement fixés sur les constituants secondaires des sols (argiles, oxydes et hydroxydes (Fe, Mn, Al), matière organique). La toxicité des métaux dépend évidemment de leur teneur dans le milieu, mais surtout de leur spéciation, i.e. leur forme chimique, qui est elle-même conditionnée par les caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques du milieu. En effet, c'est la spéciation qui gouverne la mobilité et la biodisponibilité d'un élément, c'est-à-dire « son aptitude à passer d'un compartiment quelconque du sol à un être vivant (bactérie, végétal, animal, homme) » (Baize, 1997). L'importance de la connaissance de la spéciation pour évaluer la toxicité potentielle d'une pollution métallique est illustrée par l'étude de Cotter-Howells et Thornton (1991) qui a démontré qu'une population d'enfants peut vivre dans un environnement fortement pollué en plomb sans être contaminée par cet élément quand le métal est présent dans le sol sous forme de pyromorphite (ou chloropyromorphite) ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$), un phosphate de plomb très stable ($K_{sp}=10^{-84}$, Nriagu, 1984).

I.1.1.2. Origine naturelle dans les sols et les sédiments

Les sols et les sédiments contiennent naturellement des métaux, héritage de l'érosion de la roche mère et des retombées atmosphériques naturelles provenant du volcanisme, par exemple. Le terme "fond géochimique " est souvent employé pour désigner la concentration en métaux d'origine naturelle que l'on mesure dans les sols et les sédiments. Le fond géochimique dépend principalement de la composition de la roche mère (Baize, 2000).

Le tableau I.1 regroupe les teneurs moyennes mesurées pour quelques éléments dans différents types de roches et dans les sols français.

Tableau I.1 : Teneurs moyennes de quelques éléments contenus dans les principaux compartiments solides terrestres (en mg.kg⁻¹).

	Croûte terrestre (1)	Roches volcaniques (1)	Roches sédimentaires (1)			Sols en France (2)
			Calcaires	grès	Argiles	
As	1,5	0,04 – 0,1	1	1	13 (900)	1 -25 (284)
Cd	0,1	0,09 – 1,3	0,028	0,05	0,22 (240)	0,05 – 0,45 (16)
Cr	100	4 – 2980	11	35	90 (500)	10 -90 (3180)
Cu	50	13 – 90	5,5	30	39 (300)	2 - 20 (102)
Hg	0,05	0.004 – 0.08	0,16	0,29	0,18	0,02 - 0.1
Pb	14	3 –24	5,7	10	23 (400)	9 - 50 (3000)
Zn	75	52 - 100	20	30	120 (1000)	10 - 100 (3800)

(1) Alloway (1995).

(2) Baize (2000). Gammas de teneurs en ET couramment observées dans les sols français. Cette étude a été menée sur 312 sites ruraux (sols cultivés et forestiers) répartis sur le territoire français. Les valeurs entre parenthèses représentent les plus fortes anomalies géochimiques mesurées.

1.1.1.3. Origine anthropique

1.1.1.3.1. L'activité minière et les fonderies

L'industrie métallurgique des métaux non-ferreux a été largement développée dans le nord de la France. Dans cette région, 17 sites en activité ou en friche sont contaminés par le zinc, le plomb et le cadmium (Thiry et Van Oort, 1999). Les métaux exploités sont principalement présents dans le minerai sous forme de sulfures, tels que la sphalérite (ZnS) et la galène (PbS), qui contiennent en impureté de nombreux autres métaux (Cd, Cu, et Ag entre autres) et non métaux (principalement As). Cette exploitation a généré de grandes quantités de scories et de débris de creusets, souvent encore très riches en métaux, qui étaient stockés à l'air libre et sans précautions, conduisant à une contamination directe du site. Ces déchets sont issus des procédés d'extraction mis en œuvre, qui ont des rendements souvent faibles. Par exemple, l'extraction du zinc par grillage de la sphalérite produit des scories encore très riches en zinc (jusqu'à 20 %). Plus de 30 minéraux métallifères ont été identifiés dans des remblais issus de l'activité métallurgique, parmi lesquels des sulfures (Zn, Pb, Cd, Fe, Cu), de la franklinite (ZnFe₂O₄), de la magnétite-Zn ([Zn,Fe]Fe₂O₄) (Juillot, 1998), de la gahnite (ZnAl₂O₄), de la zincite (ZnO) et de la willémitte (Zn₂SiO₄) (Thiry et Van Oort, 1999).

Les cheminées des fonderies ont également dégagé des poussières riches en métaux dans l'atmosphère. Leurs émissions, ainsi que la dispersion éolienne des scories, font des retombées atmosphériques la principale source de contamination des sols et des sédiments environnant les fonderies (Sobanska, 1999; Buatier et al., 2001). Les eaux naturelles ayant ruisselées sur les déchets miniers (Acid Mine Drainage) sont généralement très acides et riches en métaux, ce qui peut contribuer à la contamination des sédiments (Filipek, 1987 ; Fajtl et al., 2002). En plus d'une contamination du milieu en métaux, certains procédés d'extraction des métaux qui oxydent les

sulfures dégagent de grandes quantités de dioxyde de soufre (SO_2) dans l'atmosphère. Ce gaz peut se répandre sur de vastes étendues et acidifier les sols (Alloway, 1995), ce qui peut accroître la mobilité des métaux en cas de contamination de ces milieux.

De nos jours les rejets dans l'environnement sont plus contrôlés, mais les pratiques passées ont rendu les abords des fonderies largement contaminés en métaux (Hudson-Edwards et al., 1997; O'day et al., 1998; Buatier et al., 2001; Isaure et al., 2002). Dans le nord de la France, les retombées annuelles d'une usine de métaux non ferreux sur une zone de 10000 ha ont été estimées à 55t de plomb, 44t de zinc et 1.6 t de cadmium (Cambier et Mench, 1998). Dans cette région, un lien entre la proximité des habitations par rapport aux sites contaminés et la plombémie de ses occupants, a clairement été établi (Leroyer et al., 2000; Leroyer et al., 2001).

I.1.1.3.2. L'agriculture

De nombreux fertilisants organiques et minéraux employés en agriculture contiennent des métaux (Tab. I.2) :

- Les fumiers, et particulièrement les déjections de porcs et de volailles, contiennent principalement du zinc et cuivre. En 1980, au Royaume-Uni, la teneur moyenne de ces fumures était respectivement de 600 mg.kg^{-1} et 870 mg.kg^{-1} , pour le zinc et le cuivre (Alloway, 1995).
- Les boues urbaines qui proviennent du traitement des eaux usées contiennent du zinc, du plomb, du cuivre, du chrome, et du cadmium. Malgré une nette amélioration de la qualité de ces boues depuis une dizaine d'années, leurs teneurs en métaux sont estimées trop élevées pour leur valorisation agricole (Baize, 1997).
- les engrais à base de chaux peuvent s'avérer riches en plomb, et dans une moindre mesure en zinc, cuivre et cadmium. Les engrais phosphatés contiennent également ces métaux, avec, dans le cas des engrais naturels phosphatés, des teneurs en cadmium qui peuvent s'avérer importantes (jusqu'à 170 ppm), selon leur provenance géographique (Tab. I.2). En France, les sols agricoles en milieu rural (non contaminés par les activités industrielles), bien que très peu pollués, ont des teneurs en cadmium souvent deux fois plus élevées qu'un sol similaire en milieu forestier (Baize, 2000).

Les pesticides sont également riches en métaux (Cu, As, Hg, Pb, Zn), comme par exemple l'arsenate de plomb (PbHAsO_4), qui a longtemps été employé. Les sels de cuivre employés comme traitement fongicide sont à l'origine de la contamination en cuivre dans de nombreux sols de vignobles (Chaignon, 2001).

Tableau I.2 : Teneurs en métaux dans les principaux fertilisants agricoles (en mg.kg⁻¹ de matière sèche).

	Teneurs limites dans les sols (1)	Teneurs limites dans les boues (1)	Engrais phosphatés (2)	Engrais à base de chaux (2)	Fumures (2)
Cd	2	10	0.1 – 170	0.04 - 0.1	0.1 - 0.8
Cr	150	1000	66 – 245	10 - 15	1.1 - 55
Cu	100	1000	1 – 300	2 - 125	2 - 172
Hg	1	10	0.01 - 1.2	0.05	0.01 - 0.36
Pb	100	800	7 – 225	20 - 1250	1.1 - 27
Zn	300	3000	50 – 1450	10 - 450	15 - 566

(1) Arrêté du 8 janvier 1998 (J.O. n°26 du 31 janvier 1998). Teneurs limites des sols pouvant accueillir des boues de station d'épuration ; teneurs limites des boues pour leur épandage sur sol agricole.

(2) Alloway (1995).

I.1.1.3.3. Les autres sources

Parmi les autres sources anthropiques on peut également citer les activités industrielles (électronique, peinture, traitement de surfaces...), domestiques et urbaines (combustion des énergies fossiles, décharges, rejet des eaux usées), et militaires.

I.1.2. Le zinc

I.1.2.1. Généralités

Le zinc est utilisé depuis l'antiquité, mais son exploitation à grande échelle a débuté en Europe et en Amérique à partir du XIX^{ème} siècle seulement. La production mondiale actuelle est de 4.9x10⁶ tonnes/an et les réserves sont estimées à 120x10⁶ tonnes (Emsley, 1991). Le zinc est utilisé comme agent anti-corrosion (35-40 % de la production), il entre également dans la composition de nombreux alliages (laiton), dans la fabrication d'accumulateurs, de peintures ...

Du fait du remplissage complet de ses couches électroniques de valence (3d¹⁰ 4s²) le zinc ne possède qu'un état d'oxydation +II, et il n'y a pas de stabilisation des complexes conférée par le champ cristallin. Ainsi la stéréochimie du zinc est principalement contrôlée par l'encombrement stérique des ligands et les polyèdres de coordination sont généralement réguliers. Les coordinences peuvent aller de 2 à 8, mais les environnements tétraédriques et octaédriques sont les plus communément rencontrés dans les sols et les sédiments (Bruce King, 1994).

I.1.2.2. Comportement géochimique

I.1.2.2.1. Dans les sols et les sédiments

Le zinc est un élément chalcophile (forte affinité pour le soufre), majoritairement présent dans la roche mère sous forme de sphalérite (ou blende) et de wurtzite (ZnS), et dans une moindre mesure de zincite (ZnO), de smithsonite (ou calamite) (ZnCO_3), de willemite (Zn_2SiO_4), de zinkosite (ZnSO_4), de franklinite (ZnFe_2O_4) et d'hopéite ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Les formes chimiques du zinc dans les sols dépendent essentiellement de la composition de la roche mère (Kiekens, 1995). Comme de nombreux autres cations métalliques, le zinc est d'autant plus mobile que le milieu est acide (Kabata-Pendias, 1992). Outre les conditions physico-chimiques, la mobilité du zinc dans les sols est également gouvernée par la proportion d'argiles, d'oxydes et d'hydroxydes de fer et de manganèse, et de matière organique (acides humiques), présents dans le milieu, le zinc étant facilement adsorbé ou complexé sur ces phases.

Dans les sédiments le zinc se trouve principalement sous forme de sulfures, du fait des conditions anoxiques régnant dans les sédiments lorsqu'ils sont immergés (voir paragraphe I.3.3).

I.1.2.2.2. Dans les eaux naturelles

La nature des espèces solubles de zinc dans les eaux naturelles est fonction du pH (Fig. I.1). En conditions oxydantes, les espèces dominantes sont Zn^{2+} , $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$, $\text{ZnCO}_3(\text{aq})$ et ZnOH^+ . Jusqu'à pH 7.7, Zn^{2+} est très majoritaire. Avec l'augmentation du pH c'est l'espèce neutre $\text{Zn}(\text{OH})_2$ qui devient prédominante (Alloway, 1995).

Outre le pH, la composition des sols et des sédiments joue également un rôle important sur la solubilité des espèces présentes dans l'eau interstitielle. En particulier, dans les sols riches en matière organique le zinc peut être complexé par des molécules organiques solubles (petites molécules, acides fulviques), et ainsi représenter une part importante du zinc en solution (Alloway, 1995).

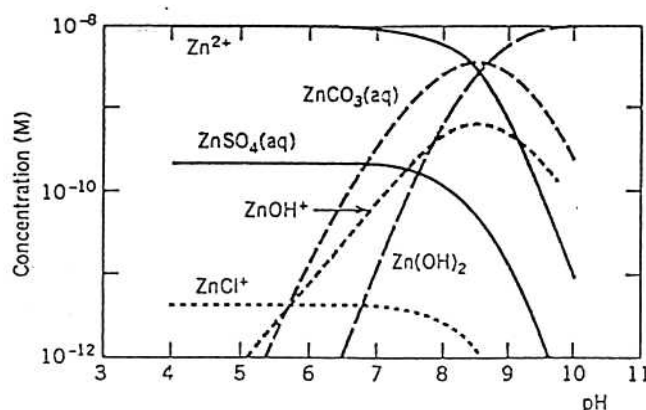


Figure I.1 : Principaux composés solubles inorganiques du zinc dans les eaux naturelles ; d'après Stumm et Morgan (1996).

1.1.2.3. Toxicité

Le zinc est un oligo-élément essentiel à toutes les espèces vivantes. Il entre dans la composition de métalloprotéines impliquées dans de multiples réactions physiologiques (Bruce King, 1994). Chez l'homme une carence en zinc entraîne des lésions de la peau, et un affaiblissement du système immunitaire. La consommation quotidienne de zinc recommandée se situe entre 5 et 40 mg, les doses toxiques et létales étant respectivement de 150-600 mg et de 6g (Emsley, 1991). Le zinc est suspecté carcinogène à forte dose.

Une surconsommation de zinc chez les plantes entraîne divers symptômes tels qu'un ralentissement de la croissance, des malformations des feuilles et des tiges, et une chlorose (tâches sombres sur les feuilles) (Kabata-Pendias, 1992). Ainsi, une forte teneur en zinc dans un sol contaminé peut constituer un obstacle à sa revégétalisation.

I.2. Les sédiments

I.2.1. Généralités

1.2.1.1. Origine des sédiments

Les sédiments désignent communément les dépôts encore non indurés présents au fond des cours d'eau, des lacs et des océans. Ils constituent le réceptacle naturel des particules en suspension, d'origine endogène ou exogène. L'origine endogène de la sédimentation est due à la décomposition des êtres vivants autochtones du milieu (plantes aquatiques, animaux). L'origine exogène correspond à un apport de matières allochtones. Cet apport provient des eaux de ruissellement et de l'atmosphère. Il peut être d'origine naturelle (érosion des sols, décomposition des matières végétales) ou anthropique. Les apports de matières organiques, de nutriments ou de micro-polluants dus aux rejets agricoles, industriels et domestiques, favorisent l'envasement et la pollution des sédiments. Ainsi, en milieu urbain et industriel il est courant d'observer des teneurs en métaux anormalement élevées (Berteau et al., 1993), par exemple des teneurs en zinc, plomb et cadmium respectivement 90, 40 et 380 fois plus élevées que le fond géochimique régional ont été mesurées dans un sédiment situé à proximité de fonderies (Tab. I.3).

Tableau I.3 : Impact de l'activité humaine sur la teneur en métaux dans les sédiments.

	Teneurs (mg.kg⁻¹) considérés comme naturelles dans les sédiments (1)	Exemple de teneurs (mg.kg⁻¹) de sédiments prélevés à proximité de fonderies (2)
Zn	75	6600
Pb	20	770
Cd	0,5	192

(1) Bécart et al. (1997). Teneurs pour la région Nord-Pas de Calais.

(2) Isaure (2001). Sédiments prélevés dans le canal de la Scarpe (59).

1.2.1.2. Formation

La matière minérale et organique déposée au fond des cours d'eau subit de nombreuses transformations physiques, chimiques et biochimiques, pour finalement devenir de la roche sédimentaire au bout de quelques millions d'années ; cette transformation est connue sous le nom de diagenèse. Toutefois, le mécanisme de dégradation de ces résidus débute immédiatement après le dépôt, on parle alors de diagenèse précoce. Ce processus est principalement lié à la minéralisation des substances organiques qui s'oxydent sous l'action catalytique des microorganismes. Ces derniers utilisent les différentes espèces dissoutes présentes dans le milieu comme accepteurs d'électrons, prélevant au passage l'énergie nécessaire à leur métabolisme (Tiffreau et al., 1999).

Ces réactions commencent dans la colonne d'eau, à l'interface avec le sédiment, sur une épaisseur variant du millimètre à quelques centimètres (Holt et al., 1970) (Fig. I.2). Dans cette zone, le milieu est encore partiellement oxygéné (O_2 dissout $\geq 1 \mu\text{mol/l}$, Berner, 1981), et l'oxygène dissout sert d'accepteur d'électrons. A partir de quelques centimètres de profondeur la plupart des sédiments deviennent anoxiques (Zhuang et al., 1994; Urban et al., 1999). Entre ces deux extrêmes, divers composés peuvent servir d'accepteurs d'électrons, en fonction de leur potentiel redox. Cette variété de réactions aboutit à une organisation du sédiment selon la profondeur. Dans la zone suboxique, la réduction des oxyhydroxydes de fer (III) et de manganèse (IV) libère du fer (II) et du manganèse (II) dans l'eau interstitielle du sédiment. Ce flux d'ions diffuse à travers toute la colonne de sédiment et, suivant les conditions physico-chimiques et les espèces chimiques présentes, de nouveaux composés peuvent se former, comme par exemple des sulfures en milieu anoxique riche en HS_2 et HS^- (Berner, 1981; Huerta-Diaz et Morse, 1992), ou des carbonates en milieu suboxique (Berner, 1981). Ces ions peuvent aussi migrer jusqu'à la surface du sédiment et reformer des oxyhydroxydes (Wallmann et al., 1996).

La diagenèse précoce modifie donc les conditions physico-chimiques et la composition des sédiments.

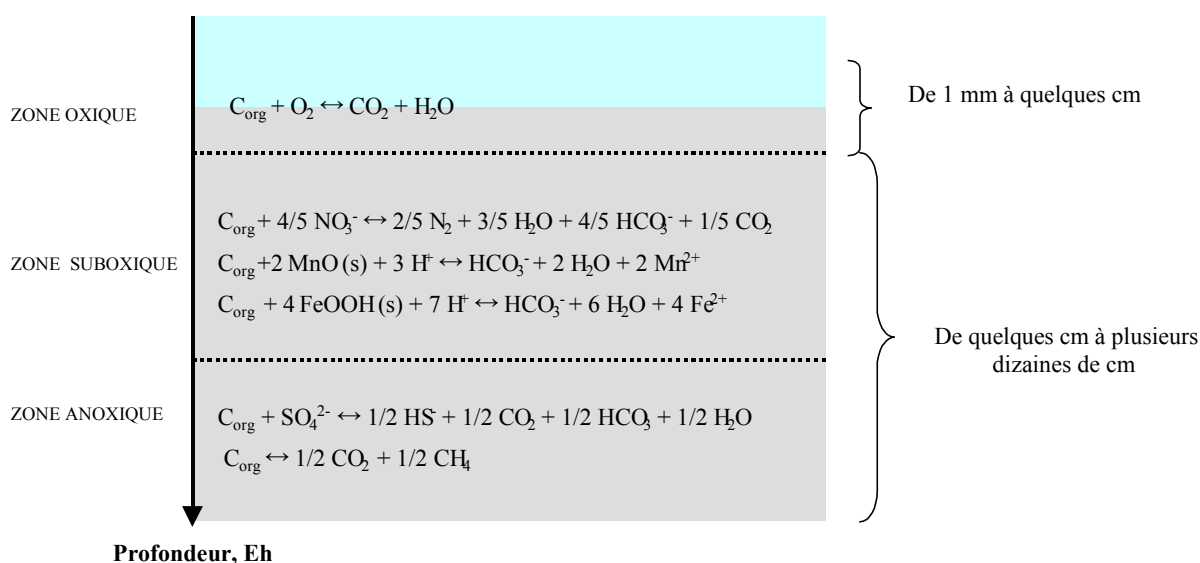


Figure I.2 : Principales réactions bio-géochimiques intervenant lors de la diagenèse précoce ; d'après Wallmann et al. (1996). C_{org} désigne le carbone organique. Toutes ces réactions sont catalysées par les micro-organismes.

Remarque : Par soucis de simplification, le terme oxyhydroxyde désigne à la fois les oxydes et les hydroxydes et les minéraux mixtes comme par exemple FeOOH.

I.2.2. Caractéristiques des sédiments

I.2.2.1. Les principaux constituants d'un sédiment

Les phases énumérées ci-dessous sont décrites de façon plus détaillée dans le paragraphe I.3.

La composition minéralogique des sédiments dépend essentiellement des terrains érodés. Les sables, constituants majeurs des sédiments (à l'exception des tourbes), sont essentiellement quartzeux (silice SiO_2) ou silicatés (mica, feldspath). On trouve aussi des sables calcaires (cas des sables de la Seine). Les constituants secondaires des sédiments sont :

- **Les argiles** : Elles représentent une part importante des sédiments, et leur proportion est généralement plus grande que dans un sol. Ce sont des minéraux de granulométrie très fine ($< 2 \mu\text{m}$). Elles sont la plupart du temps associées à la matière organique (complexe argilo-humique) et / ou à des oxyhydroxydes.

- **Les oxyhydroxydes de fer et de manganèse** : Ils se forment par précipitation et se retrouvent dans la fraction fine ($< 2 \mu\text{m}$) agglomérés aux argiles, et en nodules concentriques dont le diamètre varie de quelques μm à environ un mm (Burns et Burns, 1989; Alloway, 1995; Manceau et al., 2003). La formation de nodules est très fréquente dans les sédiments marins (Post, 1999).

Les oxyhydroxydes de fer :

La zone oxiq ue contient majoritairement des hydroxydes amorphes tels que la ferrihydrite ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), et dans une moindre mesure de la goethite (αFeOOH) et de l'hématite (Fe_2O_3). Dans un sol la ferrihydrite évolue vers des composés plus cristallisés comme la goethite et l'hématite, alors que dans les sédiments la présence de matière organique inhibe souvent la formation de phases bien cristallisées (Schwertmann et Taylor, 1989).

Les oxyhydroxydes de manganèse :

Les oxyhydroxydes les plus courants dans les sédiments et les sols, sont la birnessite, la vernadite ($\delta\text{-MnO}_2$) et la todorokite (Burns et Burns, 1989; Alloway, 1995). Dans ces composés le manganèse est majoritairement sous forme +IV et dans une moindre mesure +III et +II. Leur formation est certainement catalysée par les microorganismes (Burns et Burns, 1989; Zhang et al., 2002; Villalobos et al., 2003).

Frield et al. (1997) ont identifié la vernadite comme étant le principal oxyde de manganèse présent dans un sédiment provenant du lac Sempach (Suisse).

- **Les carbonates** : Le terme carbonate fait référence le plus souvent à la calcite (CaCO_3) et à la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). En milieu suboxiq ue, on trouve également de la sidérite (FeCO_3) et de la rhodochrosite (MnCO_3) (Berner, 1981).

- **Les sulfures** : les sulfures métalliques se situent dans la zone anoxique des sédiments, et sont constitués essentiellement par la pyrite et la marcasite (FeS_2). La formation de ces sulfures de fer passe tout d'abord par la formation de mono-sulfures de fer, principalement de la mackinawite et de la greigite, qui évoluent ensuite en pyrite et en marcasite. Toutefois, si le milieu n'est pas assez riche en HS_2 et en HS^- , ces mono-sulfures peuvent demeurer dans le milieu pendant une longue période (Berner, 1981). Les mono-sulfures métalliques sont désignés sous le terme « Acid Volatile Sulfide » (AVS). Les AVS les plus représentés sont les mono-sulfures de fer, mais on trouve aussi de l'alabandite (MnS) et d'autres associations métaux-S (Huerta-Diaz et Morse, 1992; Zhuang et al., 1994; Christensen, 1998). La présence d'alabandite (MnS) dans les sédiments est rare car sa formation requiert un milieu très riche en sulfures. Si cette condition n'est pas remplie, c'est la rhodochrosite (MnCO_3) qui contrôle la solubilité du manganèse (Berner, 1981).

- **Les phosphates** : les sédiments contiennent des phosphates organiques et inorganiques. La décomposition de la matière organique par les micro-organismes libère des phosphates qui peuvent précipiter dans la zone oxic sous forme d'apatites (francolite $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{OH})_2$, dallite $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{OH})_2)$, hydroxylapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$) et être adsorbés sur les oxyhydroxydes de fer et d'aluminium et sur les argiles (Van Cappellen et Berner, 1991; Sondergaard et al., 2001). Dans la zone anoxique, la solubilité des phosphates est contrôlée par la strengite (FePO_4) et la vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_8$) (Berner, 1981; Lindsay et al., 1989; De Rooij et Gerrits, 1995; Sondergaard et al., 2001).

- **La matière organique** : En général, la proportion de matière organique dans les sédiments est de l'ordre de 2 à 10 %. La composition de la matière organique est souvent proche d'un sédiment à l'autre, excepté en cas de contamination (en Hydrocarbure Aromatique Polycyclique, par exemple) (<http://www.eau-artois-picardie.fr>). Elle joue un rôle très important dans la constitution des phases secondaires des sédiments, puisque c'est le moteur principal de la diagenèse précoce. Elle peut également influencer sur le comportement des polluants métalliques en modifiant les propriétés de sorption des minéraux (formation de colloïdes) et en complexant fortement certains cations comme le cuivre (Alloway, 1995) ou le cadmium (Hoss et al., 2001).

Tous ces constituants ont la capacité, plus ou moins grande, de s'associer avec des cations métalliques. Le comportement des métaux dans les sédiments pollués va donc dépendre de la proportion de ces phases mais également de divers paramètres physico-chimiques.

1.2.2.2. Caractéristiques physico-chimiques des sédiments

1.2.2.2.1. Le pH et le potentiel redox

Ce sont les principaux facteurs qui régissent la formation ou la dissolution des phases minérales dans le milieu, et qui conditionnent leur capacité de sorption vis-à-vis des cations métalliques. Ainsi, ces paramètres contrôlent le comportement géochimique des métaux.

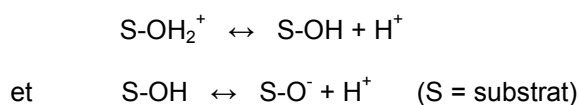
Des mesures effectuées dans une centaine de sédiments océaniques et continentaux non contaminés montrent que les valeurs de pH sont relativement uniformes et se situent entre 6 et 8 (Berner, 1981). En revanche, les influences anthropiques comme les pluies acides (Förstner et al., 1986) et les rejets d'effluents miniers (Filipek, 1987; Carroll et al., 1998; Fajtl et al., 2002) peuvent rendre les sédiments très acides (jusqu'à pH 3).

Le potentiel redox (Eh) quantifie la propension du milieu à céder des électrons. C'est une valeur délicate à mesurer dans les sols et les sédiments. Généralement, dans un sédiment la gamme de potentiel redox s'étend de 50 à 300 mV dans la zone oxisque, et de -100 à -300 mV dans la zone suboxisque et anoxisque (Förstner et al., 1986; Cauwenberg et Maes, 1997; Zoumis et al., 2001). Les conditions sont d'autant plus réductrices qu'un milieu est riche en matière organique, en raison de l'oxydation du carbone organique par les microorganismes (Phillips et Greenway, 1997).

Dans les sédiments, le pH et le potentiel redox sont fortement corrélés. Lorsqu'une augmentation du potentiel redox se produit, comme c'est le cas lors des opérations de curage, un certain nombre de réactions, comme par exemple l'oxydation de la pyrite, peuvent acidifier le milieu. Cette acidification peut être contrebalancée principalement par la présence de calcite, qui tamponne le milieu plus ou moins efficacement selon son abondance dans le sédiment (Calmano et al., 1996).

I.2.2.2.2. La capacité d'échange cationique (CEC)

Au sens pédologique du terme, cette grandeur indique la quantité totale de cations qu'un sédiment ou un sol peut retenir sur son complexe d'échange à un pH donné (Baize, 1988), et s'exprime en milliéquivalents de charge pour 100g d'échantillon (meq / 100 g). **Dans cette acceptation du terme**, la capacité d'adsorption par échange cationique est due à des excès ou déficits de charges produits par les défauts présents en surface ou dans le réseau cristallin des phases minérales (substitutions chimiques, lacunes). Ces charges sont permanentes et indépendantes du pH. La présence de charges surfaciques est également liée aux réactions acido-basiques des constituants solides, qui conduisent à la protonation ou à la dissociation de groupes fonctionnels, comme par exemple les groupements hydroxyles présents en bordure des minéraux, et les groupements hydroxyles, carboxyles et phénols des substances humiques. Ces groupes fonctionnels se comportent comme des amphotères (acquisition ou perte de H^+ suivant le pH) :



Ce comportement induit une charge dite variable car dépendante du pH. Les substances humiques contiennent de nombreux sites à charges variables, ce qui selon le pH, leur confère une grande capacité à complexer les cations métalliques (Baize, 1988).

Il est important de souligner, que bien qu'au sens pédologique la CEC soit une mesure macroscopique de la capacité totale de rétention d'une matrice solide vis-à-vis des cations, en toute rigueur, ce terme se réfère spécifiquement à la capacité d'échange cationique d'une phase minérale donnée due à la présence de charges permanentes (Anderson et Rubin, 1981). Parmi les divers constituants d'un sédiment, c'est principalement le cas pour les phyllosilicates dont les valeurs de

CEC varient entre 3 et 150 meq / 100 g, les smectites et les vermiculites ayant les valeurs les plus élevées (Baize, 1988).

I.3. Fixation du zinc et des métaux sur les différentes phases porteuses

Les métaux s'associent aux composés minéraux et organiques des sols (au sens général), et l'efficacité de la rétention des métaux sur ces phases solides dépend des mécanismes de fixation mis en jeu.

I.3.1. Rappels sur les différents mécanismes de fixation

Les processus physico-chimiques principalement impliqués dans la mobilité des cations métalliques (et des oxyanions) dans les sols, sont les transferts de ces cations qui se produisent entre la phase liquide et la phase solide. Plusieurs mécanismes interviennent dans ces transferts : l'adsorption non spécifique et spécifique, la substitution isomorphe, la précipitation et la co-précipitation. Ces différents mécanismes de rétention peuvent intervenir simultanément avec une plus ou moins grande importance relative. Selon la nature du cation et les conditions physico-chimiques du milieu, un mécanisme peut être prédominant, mais la nature complexe des sols fait qu'il est généralement difficile de distinguer les mécanismes mis en jeu, de sorte que le terme « sorption » est souvent employé pour décrire la séquestration des ions à l'interface liquide / solide (Xu et Schwartz, 1994; Hettiarachchi et al., 2000). Les différents mécanismes de fixation sont développés dans les paragraphes suivants.

I.3.1.1.L'adsorption

Pour compenser la présence de charges négatives permanentes ou variables à la surface des constituants solides d'un sol, les cations contenus dans la phase liquide se fixent à leur surface.

I.3.1.1.1. Adsorption non spécifique (physisorption)

Dans le cas de l'adsorption non spécifique, les cations sont solvatés et maintenus à la surface de la phase solide avec leur sphère de solvation par des forces électrostatiques (interactions coulombiennes, forces de Van Der Waals), on parle alors de complexe de sphère externe (Sposito, 1989). La rétention est alors relativement faible et les cations adsorbés sont facilement échangeables, par exemple en augmentant la force ionique. Ce type d'adsorption est plus fréquent pour les acides de Lewis « mous » (tel que Ca^{2+}), que pour les petits cations métalliques généralement plus « durs », et se produit préférentiellement sur les sites d'échanges cationiques (charges permanentes) comme ceux présents dans l'espace interfoliaire des phyllosilicates.

I.3.1.1.2. Adsorption spécifique (chimisorption)

Les cations métalliques peuvent perdre une ou plusieurs molécules d'eau de leur sphère d'hydratation et être directement complexés par un atome du substrat. On parle de formation de complexe de sphère interne ou d'adsorption spécifique (Alloway, 1995 ; Sposito, 1989). Le terme spécifique se réfère au caractère généralement partiellement covalent de la liaison chimique. Le recouvrement partiel des orbitales atomiques du cation et des ligands définit une géométrie précise du complexe de coordination, ce qui n'est pas le cas lors de l'adsorption non spécifique. Toutefois, le caractère partiellement covalent de la liaison chimique n'est pas une condition indispensable à la formation de complexe de sphère interne (CSI), puisque dans certains CSI la liaison chimique est de nature purement électrostatique. C'est par exemple le cas du CSI formé par le potassium dans l'espace interfoliaire des phyllosilicates (Sposito, 1989).

La chimisorption prévaut sur les sites acido-basiques de surface (charges variables). La rétention des cations métalliques sur la surface adsorbante par ce mécanisme est plus forte, et donc moins réversible, que la physisorption.

I.3.1.2.Substitution isomorphique

Lorsqu'un cation a été chimisorbé, il peut diffuser dans la structure cristalline et remplacer un cation du minéral, ou combler une lacune cationique. Ce mécanisme dépend de la charge, du rayon ionique, et de l'électronégativité de l'élément incorporé. Généralement, la différence entre les rayons ioniques de l'élément substituant et substitué ne doit pas dépasser environ 15 %, et la charge ne doit pas différer de plus d'une unité (Alloway, 1995).

I.3.1.3.Précipitation homogène et hétérogène, et co-précipitation

Les phénomènes de précipitations peuvent se produire dans la phase liquide ou à la surface de la phase solide. La précipitation homogène, ou précipitation, est la formation en solution d'une phase solide. Celle-ci s'effectue lorsque la concentration des espèces ioniques excède le produit de solubilité de la phase solide.

On parle de précipitation hétérogène, ou précipitation de surface, lorsque la précipitation se produit à l'interface liquide / solide. La précipitation a lieu lorsque les sites d'adsorption spécifique sont saturés. Pour un composé donné, l'énergie mise en jeu lors de la précipitation hétérogène est moindre que lors de la précipitation homogène car la présence d'une surface diminue l'énergie d'activation nécessaire à la précipitation (Sparks, 2003). Ainsi, par ce mécanisme des composés peuvent se former à la surface de minéraux en condition de sous-saturation dans la solution.

Sposito (1989) définit la co-précipitation comme la précipitation simultanée de plusieurs éléments. Cela se produit lorsqu'une phase minérale précipite et incorpore un élément exogène dans sa structure cristalline, en remplacement d'un atome constitutif du minéral. Par exemple, le zinc peut co-précipiter avec des oxydes de fer, de manganèse, des phyllosilicates ... La co-précipitation peut conduire à la formation d'un solide homogène (ou solution solide homogène), si la taille et la valence

de l'élément substituant sont comparables à ceux de l'élément remplacé. Dans le cas contraire, un solide mixte constitué de plusieurs phases se forme.

La figure I.3 illustre les différents mécanismes de fixation précédemment décrits sur une phase minérale.

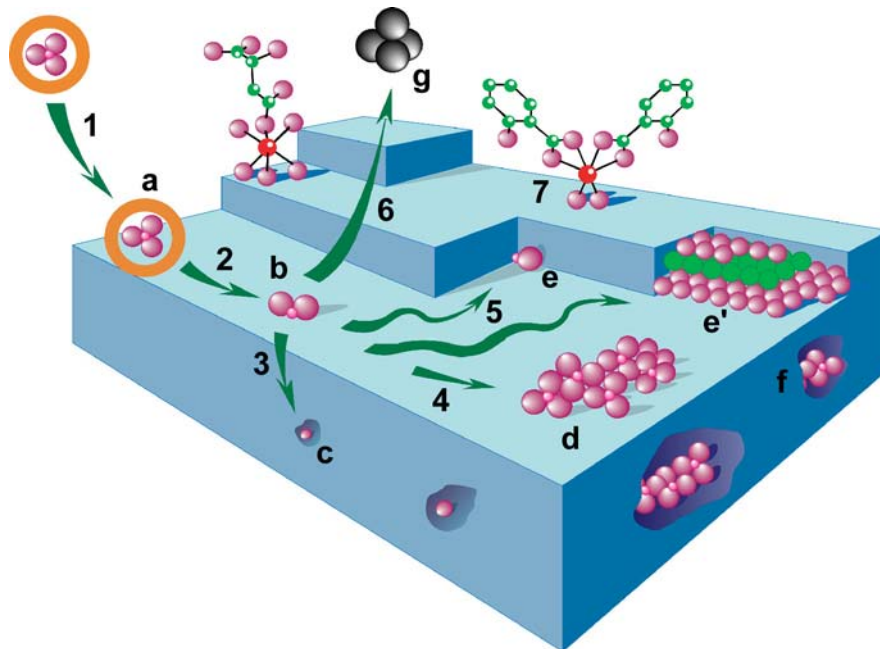


Figure I.3 : Les différents mécanismes de fixations ; d'après Charlet et Manceau (1993).

Adsorption (1) sous forme de complexe de sphère externe (a) ; perte de la sphère d'hydratation (2) et formation d'un complexe de sphère interne (b) ; diffusion dans le réseau cristallin (3) et substitution isomorphique (c) ; diffusion latérale rapide (4,5) et formation d'un polymère de surface (d) ; adsorption sur un front de croissance du minéral (e et e') ; formation de polymère de surface et incorporation dans la matrice hôte après croissance cristalline (f). L'ion adsorbé peut éventuellement repasser en solution, suite par exemple à des réactions redox de surface ou d'un équilibre dynamique (g). (7) Complexation organo-minérale.

I.3.2. Les phases porteuses

I.3.2.1. Les argiles

I.3.2.1.1. Structure

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés de structure lamellaire (phyllites), dont les feuillets sont formés par l'empilement de couches de tétraèdres de silicium et de couches d'octaèdres d'aluminium de fer et / ou de magnésium ; l'intervalle entre deux feuillets constituant l'espace interfoliaire (Decarreau, 1990). Les tétraèdres sont associés entre eux par les sommets, formant des cavités hexagonales, et les octaèdres s'associent par leurs arêtes (Fig.6). Dans les tétraèdres, Si^{4+} peut être remplacé par Al^{3+} et Fe^{3+} , et dans les octaèdres, Al^{3+} , Fe^{3+} et Mg^{2+} peuvent être remplacés par de nombreux éléments de transition (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}) (Decarreau, 1985), ce qui induit des déficits de charges permanents. Lorsque les sites octaédriques sont occupés par des ions trivalents on parle d'argiles dioctaédriques, si tous les sites sont occupés par des ions divalents on parle alors d'argiles trioctaédriques.

Les argiles sont classées en trois principaux groupes (Tab. I.4) selon le nombre de couches d'octaèdres (O) et de tétraèdres (T) constituant un feuillet :

- le groupe 1/1 ou TO : les feuillets sont maintenus entre eux par des liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles des couches O et les atomes d'oxygène des couches T. Leur CEC est la plus faible de toutes les argiles (Chenu et Bruand, 1997).
- le groupe 2/1 ou TOT (Fig. I.4) : l'organisation des feuillets ne permet plus leur assemblage par des liaisons hydrogène. Les cations présents dans la phase liquide ont alors facilement accès à l'espace interfoliaire et les substitutions dans le réseau cristallin sont plus fréquentes. Des minéraux tels que les smectites et les vermiculites ont les CEC les plus élevées de toutes les argiles.
- 2/1/1 ou TOTO : leur structure est proche des argiles 2/1, cependant la présence d'une couche O compensatrice de charge dans l'espace interfoliaire fait disparaître la CEC.

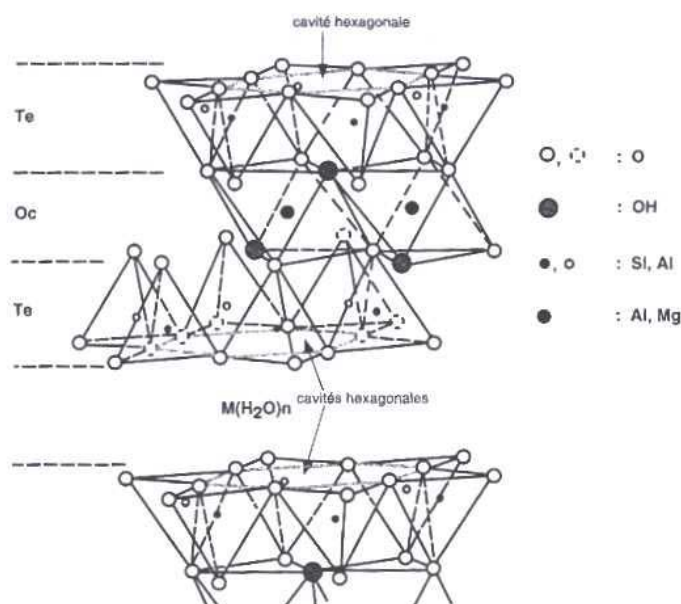


Figure I.4 : Structure d'un feuillet TOT ; d'après Lanson et Bouchet (1995).

Tableau I.4 : Classification simplifiée des minéraux argileux ; d'après Lanson et Bouchet (1995).

Type de feuillet	Distance basale (Å)	Charge interfoliaire	Minéraux dioctaédriques	Minéraux trioctaédriques	Minéraux principaux
1:1	7.1-7.3	0	Kaolins		kaolinite, dickite, halloysite, nacrite
		0		serpentes	chrysotile, berthierine
2:1	10	0	pyrophyllite		pyrophyllite
		0		talc	talc
		0.3 -0.6	smectites		montmorillonite, beidellite, nontronite
		0.3 -0.6		smectites	saponite, hectorite
		0.5 -0.8	vermiculites	vermiculites	vermiculite
		0.8 -1	micas		muscovite, paragonite, phengite, illite, celadonite
		0.8 -1		micas	biotite, phlogopite, lépidolite
2:1:1	14	0.9 - 1	chlorites		donbassite, cookeite, sudoite
		0.9 - 1		chlorites	clinochlore, chamosite

I.3.2.1.2. Mécanismes de fixation

Les argiles possèdent des charges permanentes (substitutions isomorphiques) et des charges variables (par exemple les groupements silanol (Si-OH)) qui leur confèrent la capacité de fixer une grande variété de cations (Zn, Ni, Co, Cu, Cd, Pb, Ba, Cs ...) (Asher et Bar-Yosef, 1982; Inskeep et Baham, 1983; Zachara et al., 1992; Lothenbach et al., 1997; Gier et Johns, 2000; Di Leo et Cuadros, 2003). Il apparaît que la rétention des cations métalliques par des argiles substituées uniquement dans les octaèdres, comme par exemple la montmorillonite, soit principalement gouvernée par les forces électrostatiques (i. e. adsorption non-spécifique) (Van Bladel et al., 1993; Lothenbach et al., 1997; Gier et Johns, 2000). Certaines études suggèrent que l'adsorption spécifique des petits cations métalliques (Zn, Ni, Cu, Co) est favorisée par la fréquence des substitutions dans les tétraèdres des phyllosilicates (Van Bladel et al., 1993; Lothenbach et al., 1997; Gier et Johns, 2000). Lothenbach et al. (1997) observent que les quantités de zinc, de nickel et de cuivre adsorbées sur la montmorillonite augmentent considérablement lorsque la suspension d'argile a préalablement été dopée à aluminium, en outre, la quantité des cations métalliques en solution diminue au cours du temps. Les auteurs expliquent ce phénomène par la précipitation de surface de composés mixtes cations zinc (Ni ou Cu)-oxyhydroxydes d'aluminium. La formation en conditions expérimentales de ces composés mixtes pour le zinc, le nickel et le cobalt à la surface de divers phyllosilicates (pyrophyllite, talc, kaolinite, montmorillonite, pyroillite) est suggérée par d'autres auteurs (Ford et al., 1999; Scheinost et al., 1999; Ford et Sparks, 2000). De telles associations pour le zinc et le nickel ont été observées dans des sols pollués (Juillot, 1998; Scheinost et al., 2002; Voegelin et al., 2002).

Les argiles peuvent également initier la formation de phyllosilicates métallifères. Schlegel et al., (2001) ont mis en évidence la formation d'un phyllosilicate zincifère à partir de l'hectorite (smectite magnésienne) en présence de silice dissoute et de zinc. Dans un premier temps, le zinc formerait un complexe de sphère externe, avant la perte de sa sphère d'hydratation et sa substitution au magnésium dans les octaèdres en bordures de feuillets. Une fois la nucléation amorcée, le phyllosilicate zincifère néoformé pourrait croître par épitaxie. Selon Schlegel et al. (2001), les phyllosilicates magnésiens et nickélifères pourraient se former de la même façon. La présence de phyllosilicate zincifère a été observée dans divers sols et sédiments pollués (Hargé, 1997; Manceau et al., 2000a; Isaure et al., 2002; Juillot et al., 2003).

I.3.2.2. Les oxyhydroxydes de fer

I.3.2.2.1. Structure

Les oxyhydroxydes de fer (OHF) sont constitués d'unités octaédriques élémentaires $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ dans lesquelles le fer (II ou III) peut être remplacé par d'autres cations tels que Al^{3+} (Schwertmann et Carlson, 1994). Les différences majeures entre ces oxyhydroxydes résident dans le mode d'assemblage des unités octaédriques (Fig. I.5), et dans le degré d'oxydation du fer. Dans les sols, la goethite (αFeOOH), l'hématite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) et la ferrihydrite sont les OHF les plus couramment rencontrés. Dans les sédiments les OFH sont généralement moins bien cristallisés, on trouve plutôt de la ferrihydrite qui se forme par précipitation à partir d'une solution riche en Fe (Sappin-Didier, 1995)

et la schwertmannite dans les sédiments contaminés par des effluents miniers (Swedlund et Webster, 2001). La ferrihydrite est constituée de nanodomaines cristallisés de goethite (Manceau et Drits, 1993; Spadini et al., 1994).

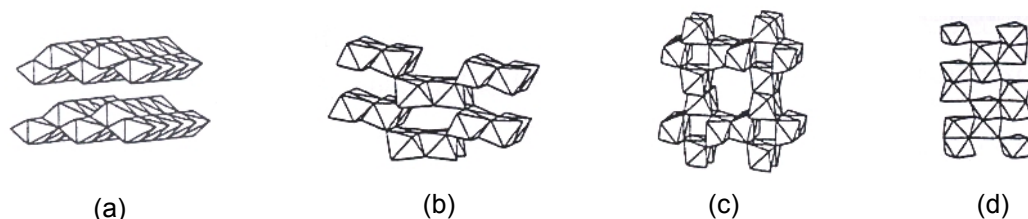


Figure 1.5 : Représentation de la structure de quelques oxyhydroxydes de fer bien cristallisés. (a) lépidocrocite (γ FeOOH); (b) goethite (α FeOOH); (c) akaganeite (β FeOOH); (d) hématite (α Fe₂O₃) ; d'après Manceau et Drits (1993).

I.3.2.2.2. Mécanismes de fixation

La goethite et l'hématite peuvent co-précipiter en conditions expérimentales avec une grande variété de cations métalliques (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+}) et donc les séquestrer dans leur structure cristalline (Schwertmann et al., 1989; Gerth, 1990; Spadini et al., 1994; Huynh et al., 2003). En milieu naturel, la substitution de Fe^{3+} par Al^{3+} dans ces oxydes est fréquente (Schwertmann et Carlson, 1994). D'autres éléments (Zn, Cr, Cu) peuvent également être incorporés dans la goethite naturelle (Manceau et al., 2000c). Dans des environnements contaminés, de la magnétite-Zn ($[\text{Zn,Fe}]\text{Fe}_2\text{O}_4$) (Juillot, 1998), de la goethite-Zn (Manceau et al., 2000a) et de la goethite-Cd (Huynh et al., 2003) ont été identifiées.

Le zinc, le plomb et le cadmium peuvent être adsorbés par les OFH cristallisés et former des complexes de sphères internes (adsorption spécifique) (Manceau et Charlet, 1992; Spadini et al., 1994; Carroll et al., 1998; Manceau et al., 2000b). Les cations métalliques peuvent également s'associer aux OFH mal cristallisés comme la ferrihydrite. En particulier, des études récentes montrent que le zinc forme des complexes de sphère interne à la surface de cet OFH, et que lorsque l'activité du métal en solution devient importante, il pourrait se former un précipité de surface (Waychunas et al., 2002; Waychunas et al., 2003).

En présence de zinc et de plomb la sorption du cadmium est réduite (Carroll et al., 1998), ce qui peut s'expliquer par la plus faible affinité du cadmium pour les OFH par rapport au plomb et au zinc (Gadde et Laitinen, 1974). Le plomb et le zinc n'interfèrent pas entre eux. (Carroll et al., 1998).

L'adsorption du zinc, du plomb et du cuivre sur la ferrihydrite et la schwertmannite est favorisée par la présence d'ions SO_4^{2-} , qui permettent la formation de complexes de surface $\equiv\text{FeOHZnSO}_4$ à bas pH (entre 4 et 6,5) (Webster et al., 1998; Swedlund et Webster, 2001). L'adsorption du plomb sur la goethite est également facilitée en présence de phosphates (Hettiarachchi et al., 2000). La distinction entre adsorption et précipitation de surface devient alors difficile à établir.

1.3.2.3. Les oxyhydroxydes de manganèse

1.3.2.3.1. Structure

Les oxyhydroxydes de manganèse (OHM) sont composés d'unités octaédriques $Mn(O,OH)_6$. Selon l'agencement des octaèdres (O), deux grandes familles peuvent être identifiées (Burns et Burns, 1989 ; Feng et al., 1999; Post, 1999) (Fig. I.6) :

- Les phyllomanganates : l'association des octaèdres essentiellement par partage d'arrêtes génère une structure en feuillets maintenus entre eux par la présence de cations ou par des liaisons hydrogène.
- Les tectomanganates : ils sont constitués de chaînes d'octaèdres associés par les sommets, formant des structures en tunnels.

A l'intérieur des unités octaédriques, le manganèse peut se réduire ou s'oxyder (Alloway, 1995). La présence d'ions Mn^{3+} et Mn^{2+} dans la structure cristalline des oxyhydroxydes à majorité de Mn^{4+} induit des défauts cristallins (fautes d'empilement pour les phyllomanganates) et des déficits de charges compensés par l'adsorption d'une grande variété de cations. Lorsqu'un nombre suffisant d'atomes a changé d'état de valence, la structure devient instable et un réarrangement se produit (Alloway, 1995). La multiplicité des états de valence possibles pour le manganèse, rend l'identification des structures difficile (Manceau et al., 1992).

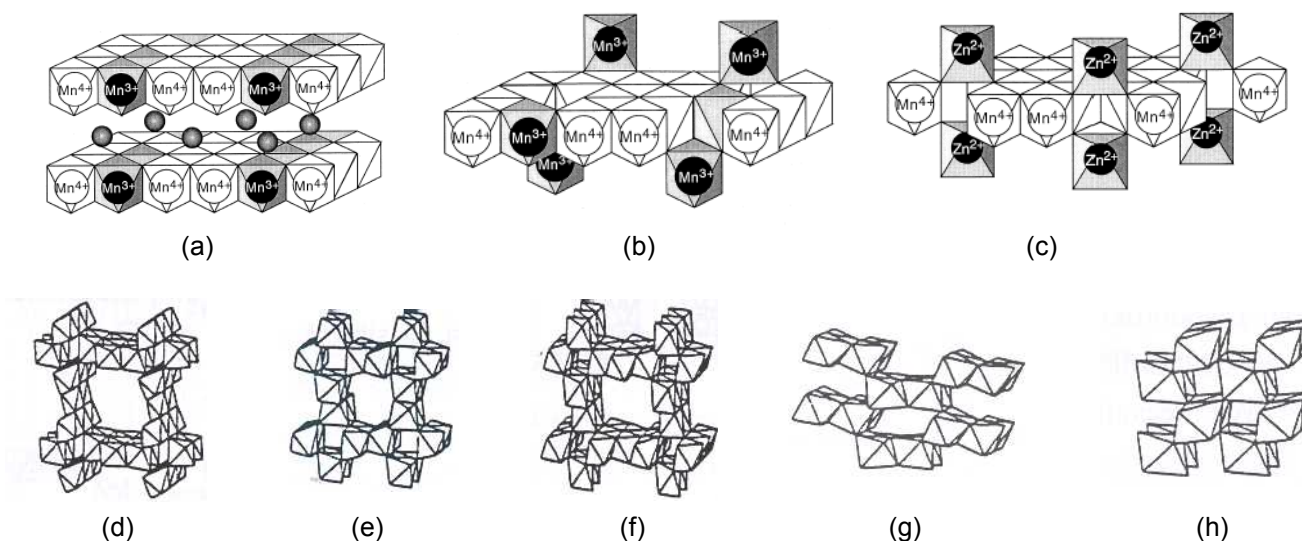


Figure I.6 : Principaux OHM idéalement cristallisés : birnessite triclinique (a) et hexagonale (b), chalcophanite (c). Les OHM suivants sont des tectomanganates, (d) todorokite ; psilomélane (e) ; (f) hollandite ; (g) ramsdellite ; (h) pyrolusite ; d'après Manceau et Charlet (1992).

1.3.2.3.2. Mécanismes de fixation

Des études en laboratoire montrent que les OHM peuvent fixer une grande variété de cations métalliques (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ...) (Manceau et al., 1992; Bochatay et Persson, 2000; Manceau et al., 2002). En particulier, dans les phyllomanganates tels que la birnessite la compensation de charge peut se faire par chimisorption de ces cations à l'aplomb des lacunes

octaédriques présentes dans les feuillets, comme dans la chalcophanite (Fig. I.6b et c) (Manceau et al., 1992; Manceau et al., 2002). Ce mécanisme de rétention pour le zinc et le plomb a été mis en évidence dans des nodules de sols (Hargé, 1997; Manceau et al., 2000a; Manceau et al., 2003).

Les phyllomanganates jouent également un rôle important dans l'oxydation de certains éléments comme le chrome et le cobalt, qui peuvent diffuser dans les lacunes octaédriques et s'oxyder au contact du manganèse tétravalent ou trivalent (Manceau et Charlet, 1992; Manceau et Gallup, 1997).

Les micro-organismes interviennent certainement dans la formation de certains OHM dans le milieu naturel. En particulier, dans les systèmes aquatiques la cinétique d'oxydation de Mn^{2+} par voie chimique est lente en raison de la neutralité du milieu, et la formation abiotique des OHM apparaît limitée. Les micro-organismes interviendraient pour catalyser la réaction d'oxydation (Nelson et al., 2002; Villalobos et al., 2003); il faut cependant noter que la formation des OHM est aussi certainement catalysée à la surface des minéraux. Une caractérisation minéralogique d'un OHM produit par une bactérie (*Pseudomonas putida*) (Villalobos et al., 2003) montre qu'il s'agit d'un phyllomanganate mal cristallisé, dont les caractéristiques sont proches de la vernadite, une birnessite hexagonale (Fig. I.6b) couramment observée dans les sédiments (Burns et Burns, 1989; Wehrli et al., 1995; Friedl et al., 1997). Des études en laboratoire suggèrent que les OHM d'origine biogène (OHM-bio), i.e. formés par l'action catalytique des micro-organismes, ont une capacité d'adsorption des métaux supérieure aux OHM non-biotiques (OHM-nbio) (Nelson et al., 1999; Nelson et al., 2002). En effet, cette dernière étude montre que la quantité de plomb adsorbée sur un OHM-bio est 5 fois plus grande que celle d'un OHM-nbio, et 500-5000 fois plus grande que celle de la pyrolusite (β - MnO_2), un tectomanganate bien cristallisé. Dans cette étude, la surface spécifique est plus importante pour OHM-bio que pour OHM-nbio et pour la pyrolusite, mais le rapport entre la quantité de plomb adsorbée et la surface spécifique n'est pas constant d'un minéral à l'autre, indiquant que la surface spécifique n'est pas le seul facteur qui confère au minéral son pouvoir adsorbant. Pour l'instant cela n'est pas expliqué.

I.3.2.4. La matière organique

La matière organique (MO) peut être divisée en deux catégories : Les substances humiques et "non humiques". Les substances non humiques sont constituées par des composés qui n'ont pas, ou partiellement, été dégradés depuis leur synthèse par les organismes vivants (molécules biologiques) ; on peut citer les acides aminés, les lipides, les lignines, les carbohydrates (Alloway, 1995). La décomposition chimique et biochimique ultime de la matière organique végétale et animale et leur re-polymérisation aboutit à la formation des substances humiques, qui sont des polymères organiques naturels. Elles se classent en trois catégories selon leur solubilité : les humines, insolubles en milieu alcalin et acide ; les acides humiques (**AH**), solubles en milieu alcalin, et les acides fulviques (**AF**), solubles à la fois en milieu acide et alcalin. Le degré de décomposition ou d'humification de ces composés est le suivant : humines > AH > AF. Généralement, plus le processus d'humification est avancé, plus ces polymères ont des masses molaires élevées. Les AH et les AF ont des structures

chimiques proches, toutefois les AH ont une masse molaire supérieure (entre 100 000 et 10 000 g/mol pour les AH et 10 000 et 1000 g/mol pour les AF), les humines ont quant à elles une masse molaire encore supérieure ($> 10^5$ g/mol) (Chenu et Bruand, 1997). Contrairement aux molécules biologiques, les substances humiques ne sont pas la répétition d'une séquence définie, mais elles sont construites à partir de briques élémentaires telles que des unités aromatiques, des sucres, des acides aminés, et des chaînes hydrocarbonées qui sont assemblées de manière aléatoire (Fig. I.7).

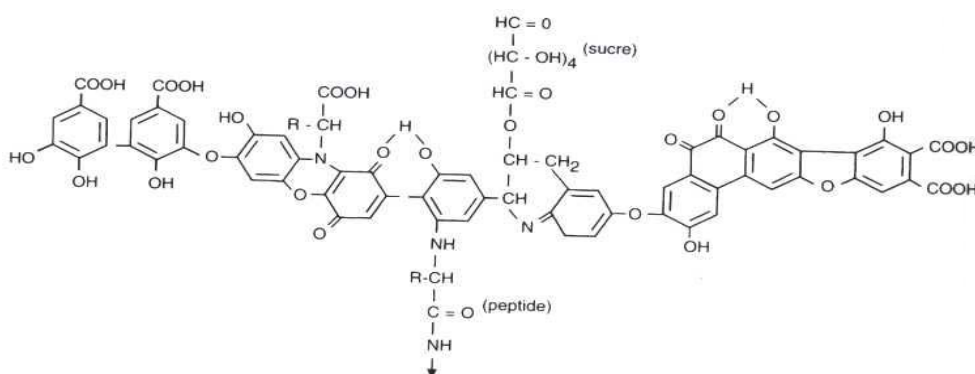


Figure I.7 : Structure schématique des substances humiques ; d'après Chenu et Bruand, (1997).

Les substances humiques contiennent de nombreux groupes fonctionnels (OH, COOH, C=O, SH) susceptibles de complexer des cations métalliques (Sposito, 1989). Le zinc et le plomb peuvent former des complexes de sphère interne en s'associant avec les atomes d'oxygène des groupes fonctionnels des substances humiques. Le nombre et le type de ligands ne sont pas les mêmes selon l'élément complexé (Xia et al., 1997a; Xia et al., 1997b). Même pour un élément donné, la nature des sites de coordination peut varier. Pour le zinc, Sarret (1998) met en évidence une corrélation entre la nature des sites de coordination et les concentrations en cations métalliques introduits dans le milieu : le zinc forme des complexes de sphère interne pour de faibles concentrations, mais pour des concentrations plus élevées le zinc est solvaté et forme des complexes de sphère externe (Fig. I.8).

Les substances humiques ont donc la propriété de complexer les métaux, toutefois ce comportement peut conduire à deux situations radicalement différentes en terme de mobilité et de biodisponibilité des ET : dans un cas, on observe la formation de complexes solubles alors que dans l'autre cas, ces complexes sont insolubles et contribuent au maintien des métaux dans la phase solide (Bermond et Varrault, 2001). Il apparaît que les AF et les petites molécules organiques forment principalement des complexes solubles avec le zinc, augmentant ainsi sa mobilité. Les complexes Zn-AH sont également solubles aux pH rencontrés dans le milieu naturel, cependant la présence d'électrolytes permet leur floculation, ainsi ces complexes peuvent être considérés comme des phases réduisant la mobilité du zinc (Kiekens, 1995).

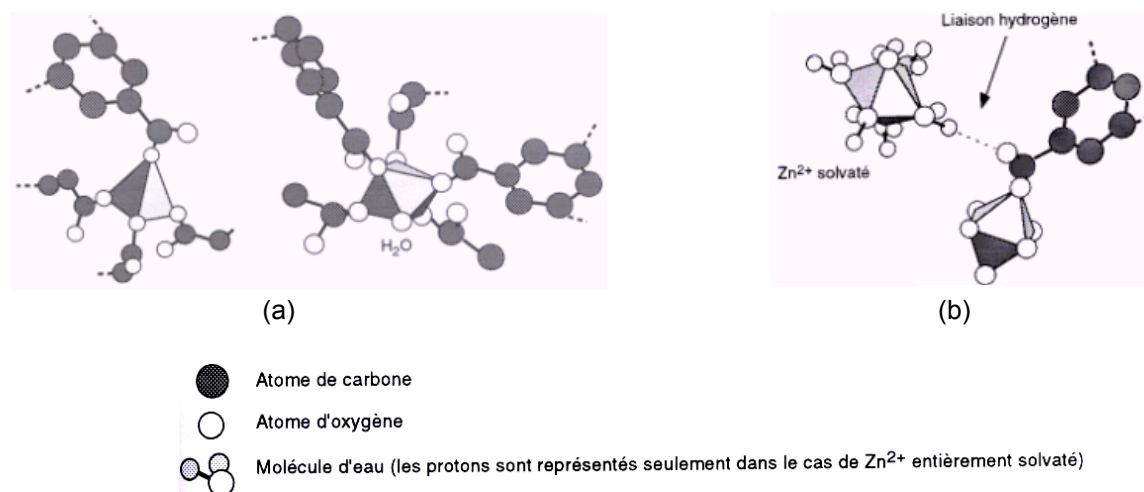


Figure I.8 : Modèles structuraux des complexes Zn-AH (a) Complexe de sphère interne pour de faibles concentrations en zinc (10^{-3} à 10^{-2} mmol.g $^{-1}$). Les ligands majoritaires sont des groupements carboxyles monodentates; (b) Complexes de sphère externe pour de fortes concentrations en zinc (7.6mmol.g $^{-1}$) ; d'après Sarret (1998).

Dans les systèmes aquatiques, la MO a également un effet indirect sur le comportement des métaux en favorisant la formation et la croissance des oxyhydroxydes (Perret et al., 2000; Villalobos et al., 2003), et en modifiant les propriétés de sorption des phases porteuses par la formation de « coatings » (Chin et Gschwend, 1991).

L'effet de la MO sur la mobilité des métaux est difficile à prévoir, il dépend évidemment des conditions physico-chimiques du milieu, de l'élément complexé, mais également de la nature et de la quantité de la MO présente dans le milieu.

1.3.2.5. Les phosphates

Le phosphore est un constituant mineur des sols qui en contiennent de 0.02 à 0.5 % (0.05 % en moyenne) (Lindsay et al., 1989). Ainsi, les phosphates métallifères sont des phases minérales rares dans les sols et dans les sédiments (Nriagu, 1984). Ces composés sont pourtant relativement insolubles (Tab. I.5) et peuvent ainsi séquestrer certains métaux de façon très efficace. Pour réduire la mobilité des métaux dans les sols, une technique de traitement consiste à enrichir le milieu en phosphates, apporté par exemple sous forme d'hydroxylapatite, afin de favoriser la précipitation de composés peu solubles.

La pyromorphite ($Pb_5(PO_4)_3Cl$) et l'hydroxypyromorphite ($Pb_5(PO_4)_3OH$) ont été observées dans des sols contaminés par l'activité minière. Ces phases peuvent résulter de l'altération de la galène (PbS), instable en milieu oxygène (Cotter-Howells et Thornton, 1991; Ruby et al., 1994).

La précipitation de phosphate de zinc dans les conditions naturelles est peu fréquente car le milieu doit être très riche en phosphates (Fig. I.9). Dans une gamme de pH allant de 4 à 7.5, l'hopéite ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) est l'une des principales phases formées avec la phosphophyllite

($\text{ZnFe}^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et la scholzite ($\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). En milieu alcalin l'hopéïte peut s'altérer en pyromorphite zincifère ($\text{Zn}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) (Fig.I.9) (Nriagu, 1984).

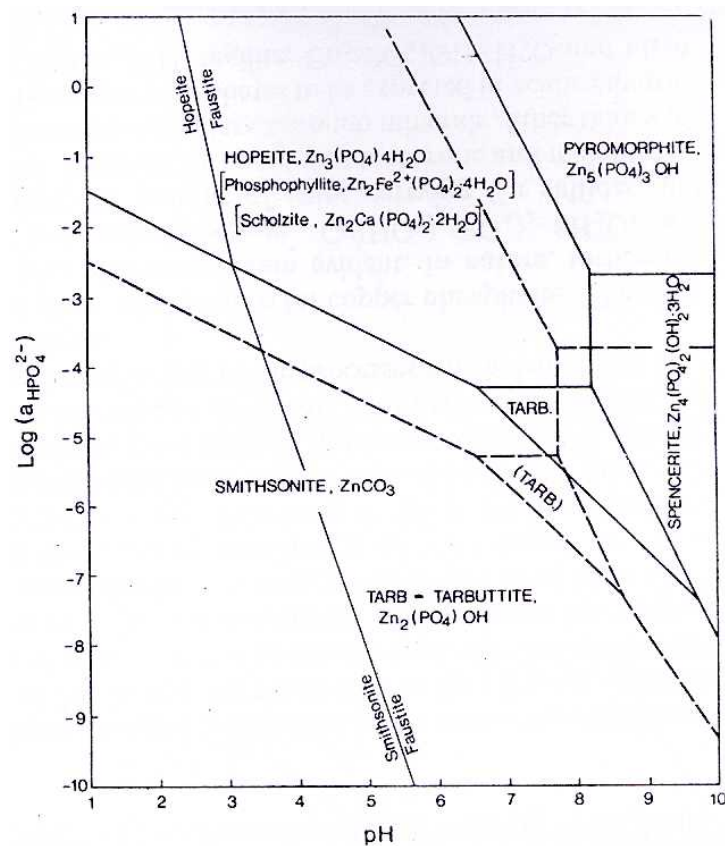
Le cadmium se retrouve fréquemment séquestré dans la structure cristalline des apatites naturelles en substitution de Ca^{2+} (Sery et al., 1996).

Tableau I.5 : Solubilité (K_{sp}) de quelques minéraux plombifères et zincifères ; d'après Cotter-Howells et Caporn (1996) et Nriagu (1984) ^a.

Minéral	Formule chimique	Log K_{sp}	minéral	Formule chimique	Log K_{sp}
Cérusite	PbCO_3	-12.8	Smithsonite	ZnCO_3	-9.9
Anglésite	PbSO_4	-7.7	Zinkocite	ZnSO_4	3.4 ^a
Hydroxypyromorphite	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	-82.3 ^a	Pyromorphite-Zn	$\text{Zn}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	-63.1
Pyromophite	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	-84.4	Hopéïte	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-35.3
Plumbogummite	$\text{PbAl}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-99.3	Phosphophyllite	$\text{ZnFe}^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-35.8

Figure I.9 : Stabilité des phosphates de zinc en fonction du pH et de la teneur en phosphate.

$\text{C}_{\text{Zn}^{2+}} = \text{C}_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6} \text{ M}$, $\text{C}_{\text{Ca}^{2+}} = \text{C}_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-3} \text{ M}$; en pointillés $\text{C}_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-5} \text{ M}$; d'après Nriagu (1984).



1.3.2.6. Les carbonates

En milieu naturel, la précipitation des métaux avec des carbonates est un phénomène peu fréquent car d'une part, même dans un milieu contaminé la teneur en métaux n'est généralement pas suffisante pour permettre la précipitation de carbonates métalliques, d'autre part leur solubilité au voisinage de la neutralité et en milieu acide est élevée (voir exemple Tab. I.5). Ainsi, d'autres phases minérales précipitent généralement avant les carbonates. La formation de carbonates tels que l'octavite (CdCO_3), la cérusite (PbCO_3) ou la smithsonite (ZnCO_3) peut réduire la mobilité des métaux dans des milieux alcalins riches en CO_2 dissout, cependant ces phases minérales peuvent être facilement solubilisées lors d'une acidification du milieu (Alloway, 1995). Plus fréquemment, les métaux sont associés à la calcite (CaCO_3). En particulier, le cadmium et le plomb ont une forte affinité pour la calcite (Zachara et al., 1991; Alloway, 1995; Van Proosdij et Reddy, 1997) ; le zinc est également séquestré par ce minéral en conditions expérimentales (Reeder et al., 1999). Le mécanisme principal de fixation ne semble pas être l'adsorption car en dessous de pH 8.5 la charge surfacique positive de la calcite ne permet pas l'adsorption de cations (Van Proosdij et Reddy, 1997). Reeder et al. (1999) ont montré que le plomb, malgré son rayon ionique important ($R_{\text{Pb}^{2+}} = 1.19 \text{ \AA}$), le zinc et le cobalt ($R_{\text{Zn}^{2+}} \# R_{\text{Co}^{2+}} \# 0.74 \text{ \AA}$) peuvent être incorporés dans la structure cristalline de la calcite par co-précipitation. Les cations se substituent aux ions Ca^{2+} ($R_{\text{Ca}^{2+}} = 0.99 \text{ \AA}$) dans les sites octaédriques de la calcite (Fig. I.10) lors de la croissance du minéral. Ce mode de rétention semble également s'opérer pour le cadmium (Zachara et al., 1991), d'autant que la proximité des valeurs des rayons ioniques de Cd^{2+} et Ca^{2+} (0.97 et 0.99 \AA , respectivement) facilite certainement leur co-précipitation.

Dans des sédiments pollués relativement pauvres en fer (<10 % en masse) et proches de la neutralité, l'association du plomb et cadmium avec les carbonates, par substitution dans la calcite et / ou par formation de carbonates de plomb, est un mode de rétention possible pour ces éléments (Carroll et al., 1998; O'day et al., 1998). Quant au zinc, il ne se retrouve pas dans la fraction des carbonates (Carroll et al., 1998; O'day et al., 1998).

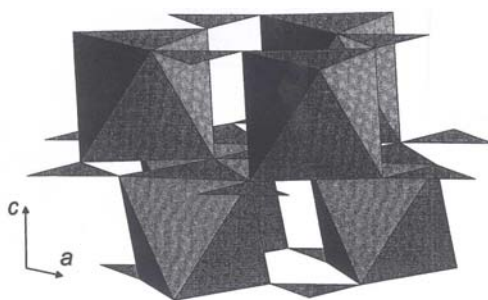
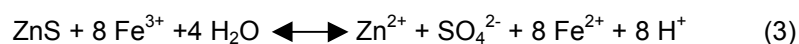
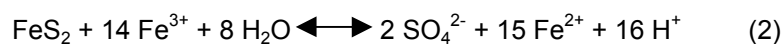


Figure I.10 : Représentation de la structure de la calcite. Ce minéral est constitué par l'assemblage d'octaèdres CaO_6 et d'unités CO_3 planaires ; d'après Reeder et al. (1999).

I.3.3. Les sulfures

Dans les sédiments contaminés, le zinc et d'autres métaux comme le cadmium, se trouvent généralement sous forme de sulfures (Kersten et Förstner, 1986; Di Toro et al., 1990; Zhuang et al., 1994; Cauwenberg et Maes, 1997; Carroll et al., 1998; Cauwenberg et al., 1998; O'day et al., 2000; Davis et Atkins, 2001; Fajtl et al., 2002; Isaure et al., 2002; Osan et al., 2002; Maes et al., 2003; Neuhausler et al., 2003). Lorsque les sédiments se trouvent aux abords de fonderies, les sulfures métalliques ont essentiellement une origine anthropique et proviennent des scories (Isaure et al., 2002), des cendres volantes et des résidus de minerai, qui peuvent demeurer en l'état dans la partie anoxique des sédiments. Une caractérisation de sédiments en place aux abords d'un site minier a montré que la contamination provenait de particules de minerais (sphalérite (ZnS) riche en cadmium, et galène (PbS), O'day et al., 1998). Les auteurs ont mis en évidence une différence de comportement géochimique pour ces éléments. Le cadmium est resté uniquement sous forme de sulfure, une partie de la sphalérite s'est altérée en oxyhydroxyde-Fe-Zn (par oxydation de la surface des particules de sphalérite, phénomène également rapporté par Davis et al. (2001), et Isaure et al. (2002)), alors que la totalité de la galène s'est oxydée. Ce sulfure de plomb peut former des phases secondaires plus rapidement que les sulfures de zinc et le cadmium (Cotter-Howells et Thornton, 1991; Ruby et al., 1994; O'day et al., 2000). Dans le cas de contaminations urbaines et industrielles pour lesquelles les métaux ne sont pas rejetés sous forme de sulfures, c'est pourtant ces formes soufrées que l'on retrouve majoritairement dans les sédiments (Calmano et Wellershaus, 1982; Kersten et Förstner, 1986; Christensen, 1998). O'day et al. (2000) ont montré que dans un sédiment côtier, la totalité du cadmium et 80% du zinc se trouvaient sous forme de mono-sulfures peu cristallisés. Ainsi, les conditions physico-chimiques particulières qui prévalent durant la formation des sédiments (diagenèse précoce) peuvent aboutir à la formation de sulfures métalliques, et ainsi séquestrer efficacement les métaux (Di Toro et al., 1990; Benner et al., 1999) (Tab. I.6) à condition que le milieu demeure anoxique (Zhuang et al., 1994), et que le sédiment ne soit pas trop riche en fer. En effet, un excès d'ions Fe^{3+} peut favoriser la dissolution de sulfures tels que la pyrite et la sphalérite selon les réactions (2) et (3), et conduire à la remobilisation des métaux dans la colonne d'eau (O'Day et al., 2000).



Les métaux peuvent également se trouver en inclusion dans la pyrite par co-précipitation lors de la diagenèse précoce (Davis et Atkins, 2001), toutefois ce phénomène apparaît limité pour le zinc, le plomb et le cadmium (Huerta-Diaz et Morse, 1992).

Tableau I.6 : Solubilité (K_{sp}) de quelques sulfures métalliques ; d'après Di Toro et al. (1990).

Sulfures métalliques	Log K_{sp}
Mn _(s)	-19.15
FeS _(amorphe)	-21.8
FeS _(s)	-22.39
ZnS _(s)	-28.39
CdS _(s)	-32.85
PbS _(s)	-33.42
CuS _(s)	-40.94
HgS _(s)	-57.25

I.4. Impact de la mise en dépôt de sédiments sur la mobilité des métaux

I.4.1. Modification de la spéciation

Il est largement reconnu que la présence de zinc et de cadmium sous forme de sulfures dans la zone anoxique des sédiments réduit fortement la toxicité de ces éléments, même lorsque la contamination est importante (Di Toro et al., 1990; Calmano et al., 1996; Benner et al., 1999). Cependant, les conditions d'équilibre dans les systèmes aquatiques sont précaires et une remise en suspension des sédiments ainsi qu'un enrichissement du milieu en oxygène dissout est toujours possible en cas de mauvaises conditions climatiques ou lors d'une opération de curage. Les sulfures peuvent alors s'oxyder et relarguer des métaux dans la colonne d'eau. Un sédiment en place ne fixe donc pas nécessairement les métaux de façon permanente ; à plus forte raison, l'aération des sédiments après curage et mise en dépôt peut accroître de façon considérable la mobilité des métaux (Tack et al., 1996; Simpson et al., 1998; Fajtl et al., 2002). Des analyses chimiques ont montré que le zinc, et plus encore le cadmium, liés à la fraction oxydable (sulfures et matières organiques), sont rapidement mobilisés après aération des sédiments, et se retrouvent liés à des phases porteuses de façon moins efficace (carbonates, oxyhydroxydes) (Kersten et Förstner, 1986; Zoumis et al., 2001). Isaure (2001) a montré que deux ans après la mise en dépôt de sédiments contaminés, la majorité du zinc, initialement sous forme de sphalérite, était remobilisée et se retrouvait associée à des oxyhydroxydes de fer, et dans une moindre mesure à des phyllosilicates.

L'aération des sédiments provoque une augmentation du potentiel redox, qui s'accompagne d'une diminution du pH, si le sédiment n'est pas tamponné par les carbonates. Ce phénomène est principalement lié à l'oxydation des sulfures (Zhuang et al., 1994; Calmano et al., 1996), qui est catalysée par les microorganismes (Francis et al., 1989; Qureshi et al., 2003). Tiffreau et al. (1999) ont mis en évidence que la mise en dépôt de sédiments favorise le développement de bactéries sulfo-oxydantes, comme *Thiobacillus thiooxidans*, qui oxydent directement les sulfures, et *Thiobacillus*

ferrooxidans, qui oxydent indirectement les sulfures en augmentant l'activité du fer (III) dans le milieu (voir paragraphe précédent). Les sédiments peuvent également être acidifiés par la production d'acide carbonique dans l'eau interstitielle (Phillips et Greenway, 1997).

Outre l'oxydation des sulfures métalliques, l'acidification du milieu augmente la compétition entre les protons et les cations métalliques vis-à-vis des sites d'adsorption des phases porteuses, ainsi une partie des métaux est relarguée. En cas de fortes pluies, le détrempeage prolongé du dépôt de sédiments peut générer des conditions réductrices et solubiliser les oxyhydroxydes et les métaux qui leur sont associés ; ce phénomène est d'autant plus important que le milieu est riche en matière organique (Phillips et Greenway, 1997; Benner et al., 1999).

Ainsi, les sédiments placés en conditions atmosphériques sont potentiellement plus toxiques que lorsqu'ils sont en place.

1.4.2. Migration des métaux dans le sol sous-jacent

En raison de la remobilisation possible des métaux lors de l'aération des sédiments contaminés, leur mise en dépôt est une pratique qui présente un risque potentiel pour l'environnement (Baize, 1997 ; Berteau et al., 1993). En particulier, les nappes phréatiques peuvent être contaminées via la percolation des métaux lessivés à travers le profil du sol sur lequel est installé le dépôt. L'évaluation de ce risque n'est pas simple au vu des nombreux paramètres qui régissent la mobilité des métaux (composition du sédiment et du sol sous-jacent, pH, Eh, porosité ..). La vitesse de migration des métaux dans les sols est difficile à apprécier sur le long terme, et peu d'études ont été faites sur le sujet. Un travail de modélisation de ces transferts réalisé à partir de la quantité de métaux présente dans les lixiviats d'un sol sous un dépôt de sédiments contaminés suggère que le cadmium, et surtout le plomb, migrent peu dans les sols (Tack et al., 1999). Par exemple, quel que soit le type de sol, le plomb ne migrerait qu'à une vingtaine de cm de profondeur au bout de 500 ans, et sur la même période le cadmium pourrait se retrouver en faible quantité à 2 m de profondeur dans un sol sableux limoneux, de faible capacité de rétention. Comme le souligne l'auteur, ces prévisions à long terme sont à interpréter avec prudence dans la mesure où, comme dans toute modélisation, tous les paramètres n'ont pu être pris en compte. En premier lieu, les changements des conditions physico-chimiques n'ont pu être intégrés dans la simulation, la chélation des métaux par la matière organique non plus.

Une étude du transfert du zinc dans un sol suite au dépôt d'un sédiment de curage a montré que le zinc migrerait dans les premiers centimètres du sol sous-jacent à la fois par solubilisation mais également par migration gravitaire de particules de ZnS, la forme majoritaire du zinc dans le sédiment (Isaure, 2001). La solubilisation du zinc est cyclique et se fait de manière plus importante l'été, car l'assèchement des sédiments favorise l'oxydation des sulfures (Bostick et al., 2001; Isaure, 2001).

La quantité totale de zinc exporté depuis le dépôt de sédiment est faible sur une période de deux ans (< 0.1 %), mais augmente de façon significative lors de l'alternance des cycles sécheresse /

hydromorphie (Isaure, 2001). Des phases zincifères néoformées ont pu être identifiées dans le sol, il s'agit principalement d'associations oxyhydroxydes-Fe-Zn, dont l'évolution dans le temps est difficile à évaluer. En outre, une mobilisation accrue du zinc n'est pas exclue lorsque le stock de calcite présent dans le dépôt ne sera plus suffisant pour tamponner le pH.

I.5. Les différentes techniques de traitement

I.5.1. Rappels sur les principales techniques de traitement des sols et des sédiments contaminés

Du fait de la complexité des sols et des sédiments, et de la présence simultanée de plusieurs polluants, la décontamination des sites pollués est souvent délicate. Il existe différentes techniques de traitement, qui peuvent être appliquées *in situ* ou *ex situ*. Généralement on les classe en trois catégories (Schwartz, 1997; Boisson-Gruppen, 1999; Sparks, 2003) : (1) les méthodes physiques telles que l'incinération, le confinement, l'électromigration, (2) les méthodes chimiques telles que la lixiviation par des acides, l'immobilisation par apport d'amendements organiques ou minéraux ; (3) les méthodes biologiques, applicables pour les polluants organiques ou métalliques, telles que la bioremédiation (utilisation de bactéries) et la phytoremédiation.

Dans ce rapport, seules les techniques utilisées pour cette étude (phytoremédiation et immobilisation chimique) seront développées.

I.5.2. La phytoremédiation

La phytoremédiation est l'utilisation de végétaux supérieurs et de leurs micro-organismes associés, d'amendements et de techniques agricoles pour éliminer, contenir, ou rendre moins toxiques les contaminants environnementaux (Cunningham et al., 1998). Depuis quelques années cette approche est en plein essor et pourrait permettre de traiter les sols et les eaux contaminées par les métaux, les radioéléments (Dushenkov, 2003) et les polluants organiques (Van Der Lelie et al., 2001). Le terme générique de phytoremédiation regroupe deux stratégies de remédiation (Brooks, 1998; Bert et Deram, 1999 ; Raskin et Ensley, 2000) :

- **La phytostabilisation (ou phytorestauration)** permet de **réduire la mobilité des métaux** dans un sol contaminé (voir page suivante).

- **La phytodécontamination** permet de **réduire la teneur des contaminants** présents dans le milieu ; elle regroupe plusieurs techniques selon le milieu à traiter et la nature des polluants :

- **la phytoextraction** : les métaux sont absorbés par les racines des plantes, transférés et accumulés dans les parties aériennes. Cette biomasse contaminée est ensuite fauchée et exportée pour être dans la plupart des cas incinérée.

- le phytomining : phytoextraction à but économique (par exemple pour le nickel (Robinson et al., 1997).
- la phytodégradation : plantes et microflores associées transforment le polluant en substances moins toxiques (polluants organiques).
- la phytovolatilisation : élimination de contaminants volatiles du sol (arsenic, bore, mercure, sélénium) par évapotranspiration.
- la rhizofiltration : utilisation de plantes terrestres ou aquatiques capables de développer leur système racinaire dans des eaux polluées et d'y concentrer de grandes quantités de contaminants du fait de leur forte biomasse racinaire.

I.5.3. La phytostabilisation

I.5.3.1.Principe

La phytostabilisation est une technique de remédiation particulièrement indiquée dans le cas de vastes zones contaminées et mises à nu par la trop forte phytotoxicité du substrat (Cunningham et al., 1995) et pour lesquelles la contamination est trop importante pour pouvoir être traitée dans un délai raisonnable par phytoextraction (Marseille et al., 2001). Cette technique permet de restaurer l'aspect originel du site, elle est en outre peu onéreuse par rapport à d'autres techniques (Berti et Cunningham, 2000). Il ne faut toutefois pas perdre de vue que l'objectif de la phytostabilisation est de réduire la mobilité et la biodisponibilité des métaux, et non de les extraire du sol contaminé.

La phytostabilisation permet idéalement l'immobilisation *in situ* des métaux grâce à l'utilisation de plantes. Généralement des amendements organiques ou minéraux sont ajoutés avant la mise en culture (Vangronsveld et al., 1995a; Vangronsveld et al., 1995b) pour accroître les qualités nutritives et diminuer la phytotoxicité du substrat. Les plantes utilisées en phytostabilisation doivent remplir certaines conditions : elles doivent (1) en premier lieu, être tolérantes aux métaux du site à remédier, (2) être adaptées aux conditions climatiques et pédologiques du site, (3) avoir un système racinaire bien développé pour stabiliser efficacement le sol, (4) accumuler les métaux dans les racines et les transférer le moins possible dans les parties aériennes, afin d'éviter la contamination du couvert végétal, et (5) induire une importante couverture végétale (Berti et Cunningham, 2000). Lorsque la contamination est localisée dans les premiers centimètres du sol, les plantes qui répondent le mieux aux critères exigés pour la phytostabilisation sont généralement des graminées (pelouse) comme *Agrostis tenuis* (Vangronsveld et al., 1995a; Vangronsveld et al., 1995b), *Festuca rubra* (Vangronsveld et al., 1995a; Vangronsveld et al., 1995b; Li et Chaney, 1998) et *Deschampsia cespitosa* (Bert et al., 2003). L'utilisation d'arbres et d'arbustes comme les peupliers et les saules, qui ont un réseau racinaire plus développé que les graminées, permet de traiter des sols contaminés plus en profondeur (jusqu'à 3 m) (Schnoor, 2000).

L'établissement d'un couvert végétal stabilise physiquement le sol à traiter et permet de limiter l'envolement de particules contaminées, première cause de contamination des personnes vivant aux abords de sites pollués (Leroy et al., 2000; Leroy et al., 2001). Les parties aériennes des plantes

limitent physiquement les entrées d'eau dans le sol, et les racines absorbent l'eau du sol avant d'en relarguer une partie dans l'atmosphère par évapo-transpiration. Cela permet de réduire les percolations d'eau et ainsi de diminuer la lixiviation des métaux (Cunningham et al., 1998). Les plantes participent également à l'immobilisation des métaux en les précipitant dans les racines (Mullins et al., 1985; Van Steveninck et al., 1987b; Van Steveninck et al., 1994; Salt et al., 2001; Sarret et al., 2001) et sur les racines (Laperche et al., 1997; Cotter-Howells et al., 1999), et en modifiant la physico-chimie du sol (Hinsinger, 1998). En effet, les plantes et les micro-organismes qui leur sont associés absorbent et exsudent une grande variété d'ions et de molécules, ce qui induit dans la rhizosphère (le sol environnant des racines) des conditions drastiquement différentes du reste du sol. L'interaction entre les plantes et les sols sera abordé dans la partie I.7 de ce chapitre.

1.5.3.2.Efficacité et limites de la phytostabilisation

La phytostabilisation est une technique récente et seuls quelques essais de phytostabilisation en plein champs, ou en conditions s'en rapprochant, sont rapportés dans la littérature. Les expériences de phytostabilisation réalisées sur une ancienne fonderie de zinc à Palmerton (USA), et sur une ancienne zone industrielle à Katowice (Pologne) montrent que cette technique peut s'avérer efficace (Li et Chaney, 1998; Van Der Lelie et al., 2001). L'exemple le plus connu et le plus documenté est sans conteste le cas du site de Lommel-Maatheide (Belgique), une ancienne fonderie de zinc (Vangronsveld et al., 1995a; Vangronsveld et al., 1995b; Vangronsveld et al., 1996; Vangronsveld, 1998). En 1990, une zone de 3 ha de sols acides fortement pollués par des métaux a été traitée avec une combinaison de phases stabilisantes (compost et béringite). Après le traitement du sol et le semis d'un mélange de plantes tolérantes aux métaux, *Agrostis tenuis* et *Festuca rubra*, une couverture végétale, ne présentant pas de signes de phytotoxicité, s'est développée. Cinq et sept ans plus tard, des analyses physico-chimiques, des tests de phytotoxicité et de biodiversité ont été réalisés. Les résultats montrent que dans la zone traitée, la fraction du zinc extractible à l'eau est 70 fois plus faible que dans le sol non traité. Des résultats similaires sont aussi observés pour le cadmium. La diminution de la phytotoxicité a permis l'installation de nouvelles espèces non connues pour leur tolérance aux métaux. Il s'agit pour la plupart d'espèces qui ont besoin de la présence de mycorhizes sur leur système racinaire pour se développer. En outre, la quantité de bactéries dans la zone traitée est 100 à 1000 fois supérieure à celle de la zone non traitée. L'établissement d'une relation symbiotique et l'augmentation de l'activité des micro-organismes témoignent de la réduction de la toxicité du sol. La biodiversité continue d'augmenter, même après 10 ans, ce qui montre l'efficacité et la durabilité du traitement (Kamnev et Van Der Lelie, 2000).

Malgré ces succès, la phytostabilisation a ses limites, et son usage doit faire l'objet d'une étude de faisabilité préliminaire. En effet, une étude réalisée sur un sol contaminé provenant d'une ancienne mine d'or (Jales, Portugal) a montré que bien que le traitement permettait effectivement de réduire significativement la mobilité du zinc et du cadmium, la mobilité de l'arsenic (et probablement d'autres éléments traces présents sous forme anionique) était au contraire accrue (Mench et al., 2003a; Mench et al., 2003b).

I.5.4. L'immobilisation chimique

L'introduction dans un sol d'une ou plusieurs phases stabilisantes (ou amendements) permet de changer sa composition et souvent ses conditions physico-chimiques de telle manière que les phases métallifères initialement présentes se transforment en des formes moins disponibles (Boisson-Gruppen, 1999). Le traitement chimique est une pratique couramment employée en phytostabilisation pour diminuer la phytotoxicité du substrat et ainsi limiter la quantité de métaux exportée dans le couvert végétal. L'efficacité d'une phase stabilisante est évaluée par sa capacité à réduire la mobilité des métaux dans la phase liquide du sol, et leur biodisponibilité pour les plantes. Pour cela, les techniques utilisées sont essentiellement basées sur des extractions chimiques, voire dans certaines études sur l'échange isotopique (Sinaj et al., 1999; Hamon et al., 2002), et la mesure des concentrations en métaux dans les plantes et dans les eaux de lixiviation (Mench et al., 1994a; Mench et al., 1994b; Chlopecka et Adriano, 1996; Cotter-Howells et Caporn, 1996; Laperche et al., 1996; Mench et al., 2000; Greman et al., 2001; Seaman et al., 2001; Brown et al., 2003; Friesl et al., 2003; Geebelen et al., 2003a; Geebelen et al., 2003b; Mench et al., 2003a; Mench et al., 2003b). Bien que cette approche permette de tester l'efficacité d'un amendement, elle ne permet pas d'appréhender les processus géochimiques et les mécanismes cristallochimiques de fixation des métaux mis en jeu lors du traitement.

De nombreux amendements ont été testés ; ceux recensés ci-dessous sont les plus couramment employés.

I.5.4.1. Description et effets de différentes phases stabilisantes sur le comportement géochimique des métaux

L'amendement sidérurgique (ou Thomas Basic Slag) et l'hydroxylapatite sont les deux phases stabilisantes utilisées dans cette étude, et seront donc décrites plus précisément.

I.5.4.1.1. Les amendements organiques

La mobilité des métaux peut être réduite par complexation avec la matière organique apportée, par exemple, par du compost ou par des boues de stations d'épuration non contaminées (Li et Chaney, 1998; Brown et al., 2003). La rétention des métaux est d'autant plus efficace que l'amendement organique utilisé est riche en acides humiques (Madejon et al., 2003).

Ces amendements permettent également d'améliorer la qualité des sols à décontaminer (apport de nutriments, régulation de l'infiltration d'eau ...), ce qui augmente les chances de succès de la revégétalisation du site (Vangronsveld et al., 1995a; Vangronsveld et al., 1995b; Mench et al., 2003b).

I.5.4.1.2. Le chaulage

Depuis plusieurs siècles, cette technique est utilisée pour accroître la fertilité des sols. Elle est également employée pour traiter des sols contaminés par l'activité minière, rendus acides par

l'oxydation des sulfures (Li et Chaney, 1998; Vangronsveld, 1998). Le chaulage consiste à épandre dans le sol un mélange en proportion diverses de carbonates (CaCO_3 , $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$) et d'oxyhydroxydes de calcium et de magnésium (CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO) (Chlopecka et Adriano, 1996; Li et Chaney, 1998; Knox et al., 2001). La dissolution de ces minéraux augmente le pH du sol, ce qui a pour effet de réduire la mobilité de la plupart des métaux (Kabata Pendias, 1992). En effet, l'augmentation du pH favorise la précipitation des métaux sous forme de carbonates (Van Proosdij et Reddy, 1997; Hamon et al., 2002), voire d'hydroxydes (Knox et al., 2001). A pH neutre et alcalin, la dissociation des groupements fonctionnels (hydroxyles), présents à la surface des phases porteuses organiques et minérales est favorisée, ce qui accroît la rétention des cations métalliques par adsorption spécifique (Li et Chaney, 1998). Hamon et al. (2002) ont montré que les mécanismes d'immobilisation des métaux impliqués dans ce type de traitement sont des mécanismes réversibles avec le pH, ainsi, pour garder son efficacité, le chaulage doit être renouveler au cours du temps (Chlopecka et Adriano, 1996; Knox et al., 2001). En outre, ce traitement ne produit pas toujours l'effet escompté sur la mobilité des métaux et des métalloïdes. En effet, un pH basique favorise la mobilité de certains éléments présent sous forme anionique, comme l'arsenic, et certaines formes du molybdène et du chrome (Kabata-Pendias, 1992) ; il est également possible qu'une forte activité des ions carbonates (CO_3^{2-}) facilite la libération de ces anions par échange anionique. Cette technique doit donc être évitée dans les sols contenant ces éléments.

I.5.4.1.3. Les aluminosilicates

- **La béringite** : elle est principalement constituée d'aluminosilicates et provient d'un sous-produit de l'industrie charbonnière belge de Beringen (De Boodt, 1991). Cette phase stabilisante a fait l'objet de nombreuses études en raison de sa forte capacité d'immobilisation des métaux (Vangronsveld, 1998; Mench et al., 2003b). La béringite contient de la chaux et induit donc une augmentation du pH. Cependant, contrairement au chaulage, l'efficacité de la béringite augmente au cours du temps (Boisson-Gruppen, 1999), indiquant que la modification du pH n'est pas le seul phénomène responsable de l'immobilisation des métaux. L'adsorption, la co-précipitation, et la séquestration des métaux par néoformation de phases minérales semblent être à la base de l'efficacité de la béringite (De Boodt, 1991).

- **Les zéolites** : Les zéolites sont des aluminosilicates hydratés cristallisés. Il en existe de nombreuses espèces naturelles ou synthétiques. L'assemblage tridimensionnel d'unités tétraédriques SiO_4 et AlO_4 leur confère une morphologie particulière : elles possèdent un réseau de canaux connectés entre eux, qui constituent une large surface d'absorption pour les molécules d'eau et pour de nombreux cations métalliques et des radioéléments (Knox et al., 2001; Chlopecka et Adriano, 1996).

I.5.4.1.4. Les oxyhydroxydes de fer et de manganèse

L'immobilisation des métaux par les oxyhydroxydes de fer et de manganèse est bien connue. Elle est imputée aux phénomènes d'adsorption, mais également à la co-précipitation des métaux et à leur substitution isomorphe dans le réseau cristallin (voir paragraphes I.3.2.2 et I.3.2.3).

Plusieurs oxyhydroxydes de fer et de manganèse ont été testés dans des sols contaminés. Il s'agit de la maghémite ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$), de la magnétite (Fe_3O_4), de l'hématite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), et de la birnessite (Sappin-Didier, 1995; Mench et al., 2000). L'utilisation de ce dernier amendement diminue fortement la mobilité et la biodisponibilité des métaux en début de traitement, mais au bout de quelques mois son efficacité décroît (Mench et al., 1994a; Mench et al., 1994b; Mench et al., 2000).

- La grenaille d'acier : La grenaille d'acier (GA) est un produit industriel utilisé principalement pour les traitements de surface. Elle est constituée presque exclusivement de fer métallique. Les impuretés chimiques se composent de carbone, de silice, de manganèse (0.6 à 1%), de chrome et de cuivre à l'état de trace (Sappin-Didier, 1995).

L'ajout de GA dans le sol permet la néoformation *in situ* d'oxyhydroxydes de fer (magnétite, maghémite et lépidocrocite). Cette oxydation s'accompagne d'une augmentation du pH. L'hypothèse avancée est que sous l'effet d'une réaction électrochimique se produisant lors de l'oxydation de la GA, les molécules d'eau s'hydrolyseraient, produisant ainsi des OH^- (Sappin-Didier, 1995).

Sappin-Didier (1995) a montré que l'oxydation de la GA est un phénomène important dans l'immobilisation des métaux. En effet, les métaux sont immobilisés plus efficacement par l'introduction de GA que par l'introduction directe d'oxydes de fer déjà cristallisés (magnétite et maghémite) (Mench et al., 2000 ; Boisson-Gruppen 1999). La simple adsorption des métaux en surface des oxydes ne semble donc pas être le seul mécanisme de séquestration mis en jeu. Plusieurs hypothèses ont été émises : (1) Il est possible que les métaux soient piégés lors de la néoformation des oxyhydroxydes de fer ; (2) la corrosion de la GA implique des phénomènes électrochimiques. La création de micro-piles autour des grains de grenaille pourrait entraîner une attraction des cations métalliques à leur surface ; (3) le principe actif serait en fait le manganèse contenu en impureté dans la GA, qui s'oxyderait un fois dans le sol (Hargé, 1997).

I.5.4.1.5. L'hydroxylapatite et les phosphates

Généralités

L'hydroxylapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) appartient à la famille des apatites dont la formule chimique générale est la suivante : $\text{A}_5(\text{BO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ avec $\text{A} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{Na}, \text{Pb}$ ou Sr , et $\text{B} = \text{As}, \text{P}, \text{Si}$ ou V . Généralement le terme apatite se réfère aux phosphates de calcium. L'hydroxylapatite (**AP**) est le phosphate de calcium utilisé dans le traitement des sols car elle est plus soluble que les autres apatites, ce qui facilite la formation de composés métallifères phosphatés (Laperche et al., 1997). D'autres phosphates sont également employés pour traiter des sols contaminés, comme le Triple Super Phosphate (TSP) (Stanforth et Qiu, 2001; Brown et al., 2003), un engrais utilisé en agriculture,

des apatites naturelles (Ma et al., 1995; Brown et al., 2003; Geebelen et al., 2003b) et autres phosphates inorganiques solubles tels que Na_2HPO_4 (Cotter-Howells et Caporn, 1996), H_3PO_4 (Eusden et al., 2002; Brown et al., 2003), et KH_2PO_4 (Hamon et al., 2002).

Mécanismes d'immobilisation

Les mécanismes de réduction de la mobilité des métaux par les phosphates ont fait l'objet de nombreuses études en laboratoire (Misra et Bowen, 1981; Fuierer et al., 1994; Ma et al., 1994a; Ma et al., 1994b; Xu et Schwartz, 1994; Lower et al., 1998; Mandjiny et al., 1998; Valsami-Jones et al., 1998; Zhang et Ryan, 1999; Lusvardi et al., 2002), et en conditions réelles, ou s'en approchant (Ma et al., 1993; Chlopecka et Adriano, 1996; Cotter-Howells et Caporn, 1996; Laperche et al., 1996; Laperche et al., 1997; Greman et al., 2001; Ryan et al., 2001; Seaman et al., 2001; Stanforth et Qiu, 2001; Eusden et al., 2002; Geebelen et al., 2003b). En particulier, la séquestration du plomb par formation de phosphates plombifères est bien établie. Dans des échantillons de sols contaminés, dont les teneurs en plomb variaient de 5 à 500 mg.l^{-1} dans l'eau interstitielle, Ma et al. (1993) ont montré que l'apport d'AP conduit à la précipitation de l'hydroxypyromorphite (**HP**) ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), diminuant de ce fait la quantité de plomb en solution d'un facteur 1000 à 10000 au bout de quelques heures ou quelques jours selon les concentrations initiales en plomb. Le pH est le facteur clef dans la formation de l'HP, il doit être suffisamment acide pour permettre la dissolution de l'AP (Valsami-Jones et al., 1998); la gamme de pH adéquate semble se situer entre 4 et 7 avec une formation optimale de l'HP à pH 5 (Ma et al., 1993; Laperche et al., 1996). A pH 3, PbHPO_4 est plus stable que HP (Ma et al., 1993) et au delà de pH 8, et si le milieu est suffisamment riche en CO_3^{2-} , le plomb précipite sous forme de cérusite (PbCO_3). La formation de l'HP, à partir de l'AP, peut être légèrement inhibée par la présence en forte concentration d'aluminium, de fer, de zinc, de cuivre, de cadmium et de carbonates (Ma et al., 1994a; Ma et al., 1994b). Peaudecerf (2002) a mis en évidence que l'adsorption de cations métalliques comme le fer et le zinc limitait la dissolution de l'AP. La substitution des anions phosphates par des anions carbonates dans la structure cristalline de l'AP limiterait également sa dissolution (Ma et al., 1994a; Ma et al., 1994b). L'EDTA, en chélatant le plomb, perturbe significativement la précipitation de l'HP (Ma, 1996; Greman et al., 2001). On peut penser que d'autres chélatants organiques produit par les plantes et les micro-organismes auraient un effet similaire.

La précipitation apparaît être le principal mécanisme de formation des phosphates métallifères (Valsami-Jones et al., 1998). Cependant bien que de moindre ampleur, des phénomènes de sorption se produisent également en surface de l'AP (Xu et Schwartz, 1994; Peaudecerf, 2002).

Dans des sols contaminés, l'apport d'AP ou d'autres phosphates a permis la formation de l'HP à partir des phases plombifères présentes dans le milieu, comme l'oxyde de plomb (PbO), la cérusite, (Laperche et al., 1996), ou la galène (Ruby et al., 1994). Cotter-Howells et Caporn (1996) et Laperche et al. (1997) ont mis en évidence que l'apport d'amendements phosphatés dans un milieu cultivé pouvait induire la formation de précipités d'HP à la surface des racines des plantes.

L'effet de l'AP sur la mobilité du zinc a fait l'objet de plusieurs études en laboratoire (Misra et Bowen, 1981; Fuierer et al., 1994; Xu et Schwartz, 1994; Lusvardi et al., 2002; Peaudecerf, 2002). Lorsque Zn^{2+} est mis en contact avec une suspension d'AP, des phosphates zincifères comme

l'hopéite ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Misra et Bowen, 1981; Fuierer et al., 1994; Lusvardi et al., 2002), l'analogue zincifère de la libethenite ($\text{Zn}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$) (Misra et Bowen, 1981), et la scholzite ($\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Lusvardi et al., 2002), ont pu précipiter. Ainsi, bien que la formation de phosphates zincifères (et d'autres phosphates métallifères) consécutive à l'apport de phosphates dans les sols contaminés soit fortement suspectée (Greman et al., 2001; Seaman et al., 2001; Geebelen et al., 2003a), seule l'étude de Cotter-Howells et Caporn (1996) apporte la preuve irréfutable de la formation d'un phosphate de zinc.

La faible solubilité des phosphates métallifères permet de dire que ce mode de rétention des métaux est relativement efficace (voir Tab. I.6 p 24). Toutefois, une étude récente a montré que l'HP pouvait être solubilisée par un acide organique produit par un microorganisme (*Aspergillus Niger*) (Sayer et al., 1999).

I.5.4.1.6. Les scories Thomas (ou amendement sidérurgique)

Généralités

Les scories Thomas (Thomas Basic Slag) sont également connues sous le nom de scories de déphosphoration, ou encore d'amendement sidérurgique. Elles sont utilisées en agriculture comme engrais phosphaté.

Cet amendement est un sous-produit de la fabrication de l'acier. Il est formé lors de l'élimination du phosphore présent dans le minerai de fer qui donnerait un acier cassant, par un procédé mis au point par Thomas. Pour séparer le phosphore du fer, de la chaux (CaO) est ajoutée à haute température et de l'oxygène est insufflé au minerai en fusion. Les scories basiques sont alors séparées du fer en fusion. Le phosphore initialement sous forme d'anhydride phosphorique (P_2O_5), se combine lors du procédé à l'oxyde de calcium (CaO) et à la silice (SiO_2) (Sinaj et al., 1994).

Seules quelques études relatent l'utilisation de cet amendement pour réduire la mobilité des métaux dans des sols contaminés, et son efficacité semble dépendre des conditions du milieu (pH du sol, nature des métaux) (Mench et al., 1994a; Mench et al., 1994b; Mench et al., 2000).

Caractérisation

Une caractérisation minéralogique très précise a montré que ce type de scories se compose de cinq phases cristallisées, dont les proportions massiques approximatives sont les suivantes (Spannagel et al., 1997) :

- 46 % d'un silicate de type larnite ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) qui contient du phosphore à raison de 7 % compté en P_2O_5 ,
- 27 % d'un ferrite de calcium ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) substitué par Al_2O_3 et TiO_2 ,
- 23 % de wüstite (FeO) substituée par Mg et par Mn (respectivement 18 et 13 % massique de la quantité totale de wüstite),

- 3% de chaux vive,
- 1 % de magnétite.

Ces scories se présentent sous forme de grains constitués d'alvéoles à structure poreuse, entourées d'une paroi rigide. Leurs tailles varient de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres. Une analyse élémentaire par microscopie électronique à balayage couplée à la micro-analyse a montré que les alvéoles sont riches en phosphore, calcium, silicium (certainement de la larnite, voir ci-dessus) et les parois sont riches en fer, calcium, et manganèse (Sinaj et al., 1994).

Les scories peuvent également contenir des métaux (Co, Ni, Cr, V). Toutefois ces derniers semblent peu biodisponibles à court terme. En effet, une étude réalisée par Bonnin et Desbiez (1995) a montré que les métaux présents dans les scories ne sont pas absorbés par les plantes, alors qu'ils le sont lorsqu'ils sont apportés en quantité équivalente sous forme de sels solubles (Bonnin et Desbiez, 1995). Les auteurs émettent l'hypothèse que les métaux seraient adsorbés sur les composés métalliques oxydés ou qu'ils seraient séquestrés dans les phases minérales lors du procédé de déphosphoration des scories (température > 1000°C).

Evolution des scories dans le sol

La dégradation des scories dans un sol cultivé a été suivie (Sinaj et al., 1994). Après 90 jours, les alvéoles se sont creusées et certaines parois se sont détériorées. Les auteurs suggèrent une dégradation en deux temps : les alvéoles à forte teneur en phosphore sont dissoutes en premier, puis les parois riches en fer s'altèrent à leur tour. La libération de phosphates dans le milieu est probablement due à la substitution des ions PO_4^{2-} par les ions CO_3^{2-} .

En parallèle à ces observations en MEB-EDS, une analyse élémentaire des différentes fractions granulométriques montre que plus de 62 % du phosphore initialement présent dans la fraction grossière (fraction des scories) se retrouve dans la fraction argileuse (< 2 μm) au bout de trois mois, révélant ainsi l'altération rapide de ces scories.

Mécanismes d'immobilisation

Les scories Thomas contiennent de nombreuses phases susceptibles d'interagir avec les métaux. Plusieurs mécanismes d'immobilisation sont possibles. Lors de leur introduction, les scories, qui contiennent de la chaux vive, augmentent le pH du sol. La présence de chaux dans l'amendement n'est peut-être pas la seule cause de cette variation de pH. En effet, Dimitrova et Mehanjiev (2000) ont montré en laboratoire que la réaction de dissolution d'un silicate de calcium contenu dans des résidus sidérurgiques (Blast-furnace slag) produit des ions OH^- . Le silicate de calcium présent dans les scories Thomas (la larnite) se dissout dans l'eau au bout de quelques mois (voir chapitre III, paragraphe III.2.1.2). Il est probable que cette dissolution s'accompagne d'une libération d'ions OH^- , contribuant aussi à l'augmentation du pH du sol.

Dans l'étude de Dimitrova et Mehanjiev (2000), la dissolution du silicate de calcium en présence de cations métalliques (Zn, Ni, Cu) conduit à un pH moins basique qu'en absence de métaux. Cela peut s'expliquer par la formation d'hydroxydes métalliques, qui consomme des ions hydroxydes, ou par la libération de protons accompagnant l'adsorption des métaux sur les surfaces minérales.

D'autre part, la présence de ces cations induit une augmentation en ions Ca^{2+} dissous, suggérant une substitution de Ca^{2+} par les cations métalliques dans la phase solide.

Ainsi, la réduction de la mobilité des métaux par les scories Thomas peut s'effectuer par la formation d'hydroxydes métalliques, par adsorption sur les différents oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium et sur les minéraux riches en calcium contenus dans cet amendement, ou par incorporation dans le réseau cristallin dans les minéraux néoformés lors de l'altération des scories, comme les oxyhydroxydes de fer et éventuellement des phosphates métallifères.

1.5.4.2.Efficacité relative des différentes phases stabilisantes

Les nombreuses études de cas citées dans le paragraphe précédent montrent que l'efficacité d'une phase stabilisante n'est pas constante mais qu'elle est toujours dépendante de la nature du sol à traiter et des espèces végétales présentes sur le site (Geebelen et al., 2003b; Mench et al., 2003b). En effet, chaque sol contaminé a ses spécificités (spéciation des polluants, pH, Eh, quantité de matière organique et d'oxyhydroxydes, microfaune et microflore, etc), et la présence simultanée de plusieurs métaux et métalloïdes rend le comportement géochimique de ces polluants difficilement prévisible. De plus, pour un même sol, les espèces végétales peuvent se comporter différemment vis-à-vis d'une même phase stabilisante en terme d'absorption des métaux. Pour certaines espèces, Il y a même de rares cas où l'apport de phases stabilisantes n'induit pas de diminution du transfert vers la plante, mais au contraire augmente la quantité de métaux absorbés (Boisson-Gruppen, 1999).

Ainsi, un traitement qui se révèle efficace pour un site donné ne l'est pas forcément pour un autre. Toutefois, certaines phases stabilisantes permettent de réduire la mobilité et la biodisponibilité des métaux (Zn, Pb, Cd, Cu, Ni) dans la majorité des cas. Il s'agit de la béringite, de la grenaille d'acier, de l'AP et des phosphates. Ces phases stabilisantes ont en commun la faculté d'induire *in situ* la néoformation de phases secondaires relativement insolubles. Leur action sur la mobilité des métaux ne semble pas diminuer au cours du temps. La formation de phases secondaires peu solubles consécutivement à l'apport de phases stabilisantes apparaît comme le point essentiel pour que l'immobilisation des métaux dans un sol pollué puisse être efficace et perdurer dans le temps.

La grande majorité des études rapportées dans la littérature ont pour objet d'évaluer l'efficacité d'un ou plusieurs amendements pour un site donné, mais rares sont celles qui tentent d'identifier les espèces néoformées par les amendements. Il en résulte une méconnaissance de ces phases, or il apparaît primordial de les identifier pour comprendre les mécanismes géochimiques et cristallogénétiques mis en jeu, et ainsi mieux connaître les paramètres qui déterminent l'efficacité d'un amendement.

La modification de la composition chimique du milieu à traiter consécutivement à l'apport d'amendements influe sur le comportement géochimique des métaux. A plus forte raison, la végétalisation du milieu peut profondément affecter leur comportement. L'objectif de la partie qui va

suivre est de recenser les principaux effets des plantes sur leur milieu de culture et leur impact sur la mobilité des métaux.

I.6. Effet des plantes dans la rhizosphère et conséquences sur la mobilité des métaux

La rhizosphère est définie comme la région d'un sol sous influence de l'activité racinaire, ce qui correspond approximativement aux premiers millimètres du sol adhérent aux racines (Hinsinger, 1998). Les conditions physico-chimiques dans la rhizosphère sont drastiquement différentes de celles rencontrées dans le reste du sol. Les conditions biologiques sont également très différentes, puisqu'en enrichissant le milieu en carbone, les racines favorisent l'établissement et la biodiversité des micro-organismes (bactéries, mycorhizes ...). Bien que les micro-organismes jouent certainement un rôle important dans le comportement des métaux, cet aspect ne sera pas abordé.

I.6.1. Le pH et le potentiel redox

Des variations du pH rhizosphérique jusqu'à 1-2 unités par rapport au reste du sol sont fréquentes pour de nombreuses espèces végétales. L'intensité et le sens de cette modification dépendent principalement de l'espèce végétale, des conditions nutritives, et de la capacité du sol à tamponner le milieu (Marschner, 1995).

Les variations du pH rhizosphérique sont essentiellement dues aux prélèvements par les racines des nutriments sous forme cationique et anionique (Hinsinger, 1998; Hinsinger et al., 2003). Pour maintenir l'équilibre électrostatique et un pH constant dans les cellules racinaires (~ 7.3), les prélèvements de cations sont exactement compensés par la libération d'ions H^+ ou le prélèvement d'anions, et les prélèvements d'anions par la libération d'ions OH^- , HCO_3^- , ou le prélèvement de cations. L'azote, nutriment essentiel, est facilement prélevé par les plantes et joue donc un rôle important dans les changements de pH. Cet élément est prélevé sous forme anionique (NO_3^-) et cationique (NH_4^+), ainsi selon la forme azotée disponible dans le milieu, la rhizosphère sera acidifiée ou au contraire alcalinisée (Hinsinger et al., 2003; Straczek, 2003).

Les modifications de pH dans la rhizosphère sont également liées à la nutrition des plantes. Les racines exsudent des acides organiques de faible masse molaire (citrate, malate, par exemple), et ce de manière plus importante en cas de carence de nutriments comme le fer (Marschner, 1995; Jones, 1998) et le phosphore (Bertrand et al., 1999; Neumann et al., 1999). Une acidification du milieu liée à la libération de ces acides organiques a été observée pour certaines espèces végétales (*Brassica nupus* L. (colza), *Lupinus albus* L. (lupin)). Toutefois, leur effet sur le pH reste discuté, car il est maintenant établi que les racines exsudent ces molécules organiques sous forme anionique (base conjuguée), et non pas sous la forme d'acide (Hinsinger et al., 2003; Jones et al., 2003). Par conséquent, la libération de ces composés n'est pas directement responsable de l'acidification de la rhizosphère, en revanche, comme tous les composés chargés libérés par les cellules racinaires, ils

influent sur le mécanisme de régulation qui maintient l'équilibre électrostatique dans les cellules et, à ce titre, ces anions ont certainement un effet sur le pH, bien qu'il reste encore mal compris (Hinsinger et al., 2003). Enfin, le milieu peut être acidifié par la libération de CO₂ dans la rhizosphère (production d'acide carbonique) qui provient de la respiration des racines et des micro-organismes.

Le potentiel redox est également affecté par les plantes. La consommation d'O₂ et la production de CO₂ abaissent légèrement le potentiel redox au voisinage des racines. *A contrario*, dans certains cas, la présence de plantes peut augmenter le potentiel redox, soit par un effet physique de l'enfoncement des racines qui décompacte, et donc, aère le milieu (Marseille et al., 2000), soit par un effet chimique. C'est le cas des espèces végétales vivant dans les sols submergés. Dans ces conditions, le milieu est réducteur et pour limiter l'entrée massive des ions Fe²⁺, Mn²⁺ et Mn³⁺, de l'oxygène est transporté par un aérénchyme et libéré au niveau des racines, ce qui conduit à la formation d'un manchon d'oxyhydroxydes de fer et de manganèse (Marschner, 1995; Hansel et al., 2001).

Evidemment, les modifications du pH et du potentiel redox dans la rhizosphère influent sur la mobilité des métaux (précipitation/dissolution de minéraux, changement des propriétés de sorption des phases porteuses...).

I.6.2. Les exsudats racinaires

Les racines libèrent dans la rhizosphère des molécules organiques de faibles masses molaires telles que des sucres, des acides organiques, des acides aminés (Fig. I.11), des phénols, et des macromolécules organiques telles que des polysaccharides et des protéines (Marschner, 1995). La composition de ces exsudats dépend en premier lieu de l'espèce végétale, mais également du stade de développement de la plante, et de la disponibilité des éléments nutritifs dans le sol. La libération de ces substances dans la rhizosphère influe sur la mobilité des métaux (Mench et al., 1985; Mench et al., 1988; Mench et Martin, 1991; Barcelò et al., 2003).

I.6.2.1. Le mucilage et les macromolécules organiques

Le mucilage est une substance gélatineuse qui agit comme lubrifiant en facilitant la pénétration de la racine à travers le sol durant sa phase de croissance. Il s'agit de macro-molécules insolubles constituées principalement de polysaccharides contenant des acides uroniques et de protéines (Morel et al., 1986; Marschner, 1995). Dans la gamme habituelle de pH des sols, les fonctions carboxyliques des acides uroniques sont dissociées et l'électro-neutralité est assurée par des ions Ca²⁺ et Mg²⁺. Les cations métalliques ont une plus forte affinité pour ce type de site de coordination que Ca²⁺ et Mg²⁺, ainsi en présence de métaux les cations majoritaires sont remplacés. Les protéines du mucilage peuvent également complexer les métaux (Morel et al., 1986). Dans une étude réalisée sur le maïs, Morel et al. (1986) ont classé les métaux selon leur affinité pour le mucilage dans l'ordre : Pb > Cu >> Cd > Zn. Cette substance peut limiter les transferts des métaux

dans la plante, et réduire leur mobilité dans la rhizosphère (Morel, 1997).

Les racines sécrètent également des macromolécules organiques solubles, qui sont de composition proche de celle du mucilage. Elles peuvent donc complexer les métaux et augmenter cette fois leur mobilité (Mench et al., 1985).

1.6.2.2. Les petites molécules organiques

Les molécules organiques de faible masse molaire jouent un rôle important dans la nutrition de la plante, particulièrement chez les dicotylédones (Marschner 1995), bien que ce rôle reste encore mal compris (Kirk et al., 1999; Jones et al., 2003). Certaines études montrent qu'une pénurie de nutriments (P, Fe) peut entraîner une libération plus conséquente de ces substances, pour permettre à la plante de s'approvisionner à partir des constituants du sol (Zhang et al., 1989; Marschner, 1995; Zhuang et al., 1997; Kirk et al., 1999; Neumann et al., 1999).

En laboratoire, des acides organiques sécrétés par les plantes comme le citrate, le malate et l'oxalate (Fig. I.11) peuvent induire la dissolution de nombreux minéraux par complexation avec les cations du minéral. Jones et al. (1996) ont montré qu'en présence de citrate ou de malate, la goethite (αFeOOH) et la ferrihydrite ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) étaient dissoutes rapidement. Le malate et le citrate peuvent également solubiliser le manganèse contenu dans du MnO_2 synthétique (Jauregui et Reisenauer, 1982). L'oxalate possède une très forte affinité pour de nombreux cations dont Ca^{2+} , ce qui pourrait faciliter la dissolution de certains minéraux riches en calcium tels que les apatites (Jones, 1998). Les plantes peuvent également exsuder des composés phénoliques pour mobiliser le fer (Morel, 1997) ; ces molécules ont aussi une forte affinité pour le zinc, le plomb, et le cuivre (Barcelò et al., 2003). La présence de telles associations a été suggérée dans un sol contaminé par du plomb organique (Manceau et al., 1996).

En cas de stress nutritif, les monocotylédones, et en particulier les graminées (espèces végétales testées dans cette étude), ont la particularité d'exsuder des phytosidérophores, qui sont des petites chaînes d'acides aminés (Zhang et al., 1989; Marschner, 1995). Ces molécules sont efficaces pour complexer le fer et le manganèse contenus dans les oxyhydroxydes, mais également le cuivre et le zinc (Zhang et al., 1989; Römhelt et Marschner, 1990).

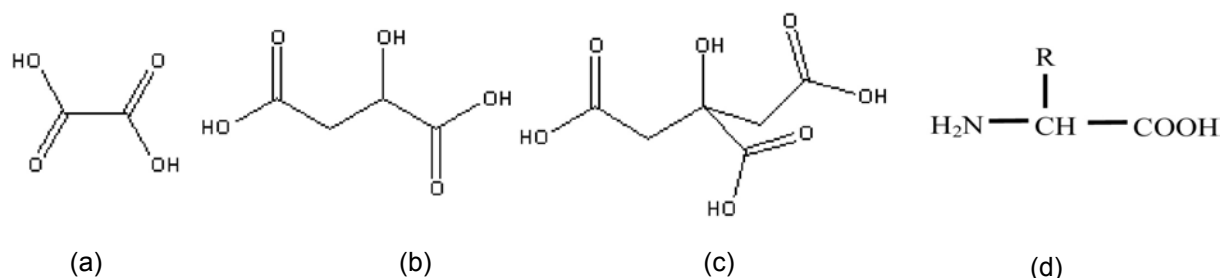


Figure I.11 : Représentation de quelques acides organiques et structure d'un acide aminé ; (a) oxalate, (b) malate, (c) citrate, (d) acide aminé (R = H glycine ; R = CH_2SH cystéine ; R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ glutamate).

La sécrétion de petites molécules organiques par les racines (anions organiques, phénols, phytosidérophores...) peut donc avoir un impact direct sur la mobilité des métaux en les complexant, et un impact indirect en dissolvant leurs phases porteuses, comme les oxyhydroxydes. Cela peut se traduire par une mobilité accrue des métaux dans la rhizosphère et donc de leur biodisponibilité, phénomène qui est accentué pour les éléments faiblement liés dans les sols comme le cadmium.

I.6.3. Changements minéralogiques et modification des concentrations ioniques

Les modifications induites par les plantes dans la rhizosphère (pH, Eh, exsudats racinaires...) leur permettent de mobiliser les nutriments à partir des constituants du sol. Des études en conditions contrôlées montrent que les plantes possèdent la faculté d'altérer des phases minérales telles que les oxyhydroxydes de fer et de manganèse (voir paragraphe précédent), les carbonates (Hinsinger, 2001a), mais également d'autres minéraux relativement peu solubles tels que les phosphates (Zhuang et al., 1997; Morel et Hinsinger, 1999; Hinsinger, 2001a; Hinsinger, 2001b), et certains silicates qui contiennent des éléments essentiels pour la plantes (Ca, K, Mg ...). Par exemple, les plagioclases (Berner, 1995; Bormann et al., 1998; Hinsinger et al., 2001c), la horblende (Bormann et al., 1998) et la biotite (Hinsinger et al., 1992; Bormann et al., 1998) peuvent s'altérer dans la rhizosphère. L'altération des silicates a aussi été mise en évidence lors d'étude en plein champ (Kodama et al., 1994; Courchesne et Gobran, 1997; Nordborg et Olsson, 1999; Egli et al., 2003; Segin et al., 2003).

L'altération de phases minérales conduit à la mise en solution d'une grande variété d'ions, dont des cations métalliques si le milieu est contaminé (Straczek, 2003). Le prélèvement d'eau par les racines induit un flux convectif du sol vers les racines. Certains éléments sont absorbés et pas d'autres, ce qui crée des gradients de concentrations ioniques dans la rhizosphère. Selon l'élément prélevé et sa disponibilité, ce phénomène peut se traduire par une accumulation ou un appauvrissement de l'élément considéré dans la rhizosphère (Hinsinger, 1998). Dans certains cas l'accumulation est telle que de nouvelles phases minérales comme des carbonates et du gypse peuvent précipiter (Jungk, 1989; Hinsinger, 1998). Cotter-Howells et Caporn (1996) ont montré que l'apport de phosphates dans un sol contaminé en plomb et en zinc a permis la précipitation de phosphates métallifères dans la rhizosphère. Ainsi, dans les milieux contaminés, l'accumulation de certains ions et cations métalliques dans l'environnement proche des racines pourrait favoriser leur co-précipitation, et donc réduire la mobilité des métaux.

I.6.4. Conclusion sur l'effet des plantes sur le comportement des métaux

Les plantes induisent des modifications physiques, chimiques (Fig. I.12) et biologiques dans la rhizosphère ; l'intensité de ces changements dépend essentiellement des caractéristiques du sol, de la nature des espèces végétales et des conditions nutritives. Ainsi, la végétalisation d'un substrat contaminé peut affecter la spéciation des métaux et donc leur mobilité et leur biodisponibilité. La multitude des processus biogéochimiques qui se produisent dans la rhizosphère et la méconnaissance de leur rôle exact, de leur intensité et de leurs interactions rendent difficilement prévisible le comportement des métaux. Certains processus favorisent la mobilité des métaux, alors que d'autres la diminuent. L'effet des plantes sur la mobilité des métaux dans la rhizosphère est donc la résultante de tous ces processus individuels.

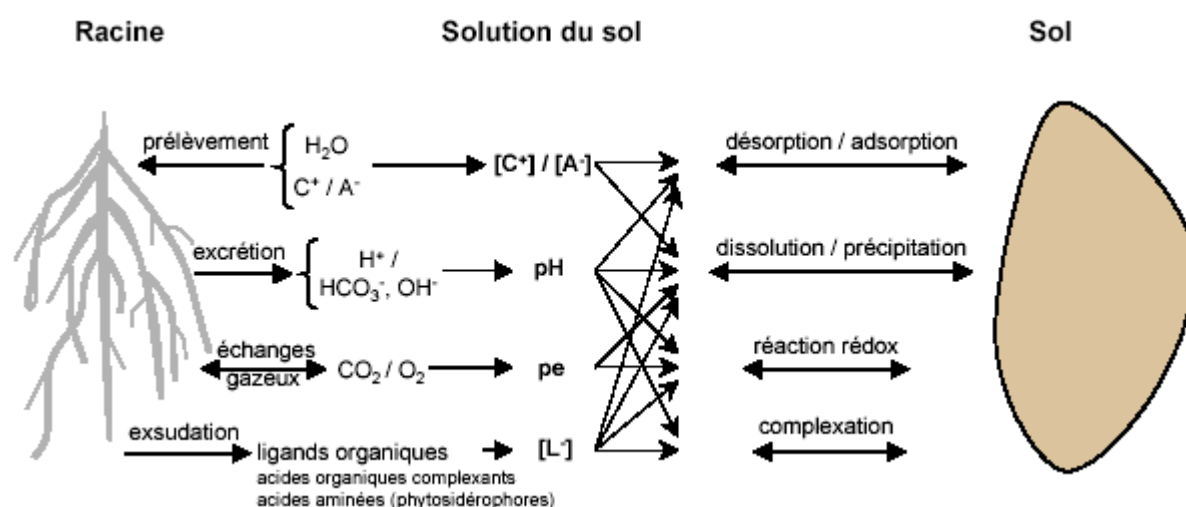


Figure I.12 : Représentation schématique des principales interactions entre le système racinaire et le sol ; d'après Hinsinger (2001b).

I.7. Les métaux dans les plantes

Un des objectifs de l'étude est de déterminer l'influence du végétal sur le comportement du zinc dans la rhizosphère, et bien que la prise en charge des métaux par les plantes ne fasse pas partie intégrante de ce travail, la connaissance des principaux mécanismes de tolérance développés par les plantes permet d'avoir une idée du devenir et de la forme chimique des métaux dans les plantes.

La tolérance aux métaux résulte principalement de processus internes de détoxification active des cations métalliques (Baker, 1981), qui demeurent à l'heure actuelle encore mal connus. Pour survivre, les espèces tolérantes ont dû développer des capacités physiologiques existantes ou en créer de nouvelles.

I.7.1. Rappels

I.7.1.1. Structure type des cellules végétales

La figure I.13 représente la structure type de cellules végétales, celles-ci se composent:

- d'une paroi ; l'ensemble des parois et des espaces intercellulaires constituant l'apoplasme ;
- du cytoplasme, ce terme désigne l'ensemble des organelles de la cellule (mitochondries et chloroplastes, par exemple) à l'exclusion du noyau et des vacuoles, et le cytosol, fluide contenu entre les organelles (encore appelé hyaloplasme),
- du plasmalemme ou membrane plasmique, qui désigne la biomembrane entourant le cytoplasme,
- de plasmodesmes, qui sont de petites ouvertures dans la membrane des cellules permettant des échanges entre cytoplasmes voisins,
- d'une ou plusieurs vacuoles, un organe cellulaire limité par une membrane (le tonoplaste). La vacuole renferme le suc vacuolaire, dont la composition est très variable. Le pH dans la vacuole (~ 5.5) est plus acide que dans le cytosol (~ 7.3). La vacuole joue un rôle majeur dans les grandes fonctions physiologiques de la plante (pH, pression osmotique, concentration ionique ...) et dans le stockage de l'eau, de solutés organiques et de minéraux, et même des métaux.

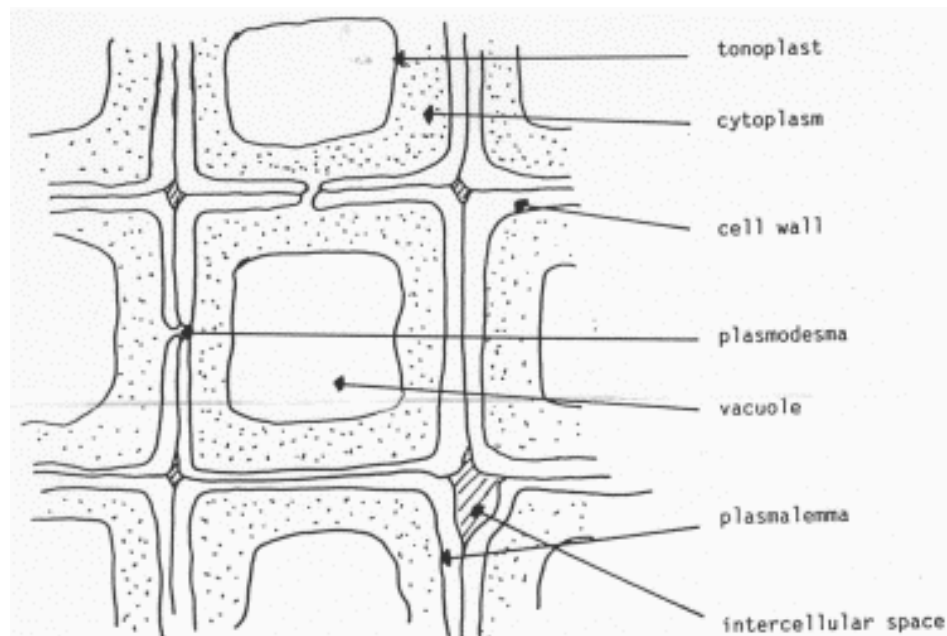


Figure I.13 : Représentation schématique de cellules végétales types ; d'après Mehra et Farago (1994).

I.7.1.2. Structure type d'une racine

La portion centrale de la racine, la stèle (Fig.I.14), contient le système vasculaire qui assure le transport de l'eau et des nutriments dans toute la plante. Le xylème permet le transport des fluides du sol vers les parties aériennes, et le phloème conduit la sève élaborée depuis les parties aériennes, où elle est synthétisée, jusqu'aux racines. La stèle est entourée par l'endoderme qui agit comme une barrière protectrice imperméable, en limitant le passage de l'eau et des substances dissoutes : le passage de ces substances ne peut se faire que par les plasmodesmes des cellules. Enfin, les

cellules constituant le cortex et l'épiderme sont plus perméables et les transferts de fluides se font également par passage à travers les parois cellulaires.

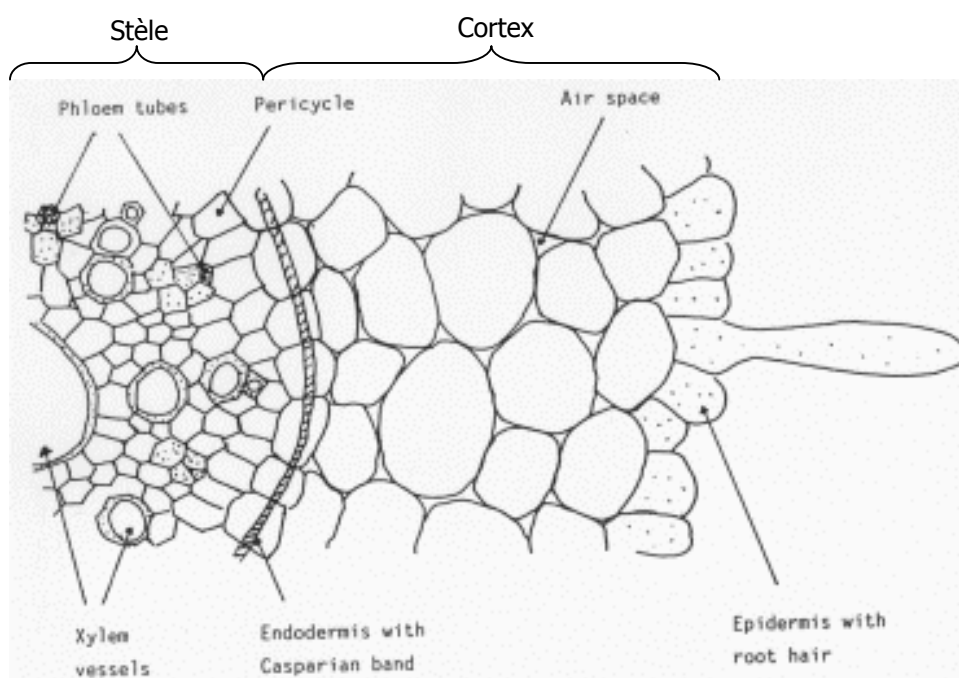


Figure I.14 : Représentation schématique d'une coupe transversale d'une racine type ; d'après Mehra et Farago (1994).

I.7.2. La paroi cellulaire des racines

La paroi des cellules racinaires est le premier obstacle à l'entrée des métaux dans la plante. Des études ont montré que pour *Agrostis tenuis* (Turner et Marshall, 1972) et *Deschampsia cespitosa* (Godbold et al., 1983), le zinc pouvait être facilement séquestré par les parois cellulaires. Les métaux peuvent être liés aux acides uroniques des parois cellulaires, pour lesquels l'affinité décroît dans l'ordre : $Pb > Cr > Cu > Zn$ (Ernst et al., 1992) ; il est probable que les groupements carboxyliques des acides uroniques soient responsables de la complexation des métaux (Kelley et al., 1999). Les nombreux groupes fonctionnels qui tapissent (par exemple les groupements phosphates) offrent également des sites de coordinations potentiels pour les cations métalliques. Il s'agit là de processus de détoxification passifs liés à la composition chimique des tissus cellulaires.

Certains métaux et en particulier le cuivre, le cadmium et le mercure endommagent la paroi cellulaire en diminuant son étanchéité. Des espèces tolérantes (*Silene cucubalus*) se sont adaptées en résistant aux dommages infligés et ainsi limiter le passage des métaux dans la plante (De Vos et al., 1991). Cette faculté n'est pas encore expliquée.

Le zinc a quant-à lui un effet inverse en protégeant les membranes cellulaires de l'oxydation. Même pour des teneurs élevées, il n'endommage pas les parois cellulaires (Wainwright et Woolhouse, 1977; Ernst et al., 1992). Cet élément en excès affecte le fonctionnement de la plante en se

substituant aux cations physiologique (Fe, Cu, Mn, ...) contenus dans certaines macromolécules (enzymes, métalloprotéines).

I.7.3. Prise en charge des métaux dans le cytosol

Les enzymes présentes dans le cytosol des espèces tolérantes sont aussi sensibles aux métaux que les espèces non-tolérantes. Pour éviter que les métaux n'altèrent les fonctions physiologiques des enzymes, leur concentration doit être contrôlée, tout en respectant l'homéostasie cellulaire. En effet, certains métaux comme le zinc sont des oligo-éléments indispensables au fonctionnement de la plante car ils entrent dans la composition des métalloprotéines. Un équilibre doit donc s'établir entre la prévention d'une entrée trop massive de métal et le maintien d'une concentration vitale pour la plante (concentration intermédiaire entre carence et toxicité). Deux types de molécules sont susceptibles de contribuer à la régulation de l'activité des métaux dans le cytosol : les phytochélatines et les acides organiques.

I.7.3.1. Les phytochélatines

Les phytochélatines (ou metallopeptides) sont constituées par l'assemblage d'unités cystéine-glutamate (voir Fig.I.11, pages précédentes) avec en terminaison de chaîne une unité glycine ((glutamate-cystéine)_n glycine, avec n = 2 à 11) (Marschner, 1995). Les métaux seraient complexés par les groupes fonctionnels –SH présents sur les cystéines (Grill et al., 1987).

La synthèse de phytochélatines est stimulée dans les cellules racinaires en présence de cadmium et, dans une moindre mesure, en présence de zinc et de cuivre (Tukendorf et Rauser, 1990). Toutefois, une étude récente a mis en évidence que les complexes formés avec le zinc ne sont pas stables (Leopold et al., 1999). De plus, les espèces tolérantes ne produisent pas plus de ces substances que les espèces non tolérantes (Ernst et al., 1992; De Knecht et al., 1994). Ainsi, bien que ces composés puissent jouer un rôle dans la détoxification de certains cations métalliques, ils ne semblent pas être les ligands principaux du zinc dans les cellules des espèces tolérantes (Ernst et al., 1992).

I.7.3.2. Les acides organiques

Les acides organiques permettent aux plantes de se procurer des nutriments dans le sol (voir paragraphe I.7.2.2 p 38). Ils semblent également impliqués dans les mécanismes de tolérance. Généralement, la présence de métaux dans les espèces tolérantes et non tolérantes stimule la production d'acides organiques qui se retrouvent en grande quantité dans la plante, suggérant une relation entre l'accumulation d'acides organiques et la tolérance aux métaux (Godbold et al., 1984). Par exemple, en présence de zinc et de cadmium, les teneurs en acides organiques, principalement le malate et le citrate, sont encore plus élevées pour les variétés tolérantes que pour les non-tolérantes d'une même espèce. Ce phénomène a été mis en évidence pour de nombreuses espèces tolérantes, comme *Deschampsia caespitosa* (Qureshi et al., 1986), *Festuca rubra* et *Agrostis tenuis* (Harrington et al., 1996).

Le rôle exact des acides organiques dans le mécanisme de tolérance est difficile à établir dans la mesure où ces composés peuvent intervenir au niveau du cytosol, ou dans la compartimentation des métaux dans les vacuoles. Une étude réalisée sur *Deschampsia caespitosa* suggère une prise en charge du zinc dans le cytoplasme par le malate, et son accumulation dans les vacuoles en association avec le citrate (Godbold et al., 1984). Plus récemment, Salt et al. (1999) ont proposé un mécanisme similaire pour l'espèce hyperaccumulatrice *Thlaspi caerulescens* dans laquelle les acides organiques assureraient à la fois le transport du zinc dans le cytoplasme, et le stockage dans les vacuoles.

I.7.4. Les dépôts métalliques : localisation et composition

La précipitation des métaux dans différents compartiments de la cellule apparaît être le stade ultime du processus de détoxification des espèces tolérantes et non tolérantes. Les sites de stockage varient selon le métal. Pour de fortes concentrations, le zinc est généralement stocké préférentiellement dans les vacuoles et dans une moindre mesure dans l'apoplasme. Dans *Deschampsia caespitosa*, des globules cristallisés ont été observés dans les vacuoles des cellules racinaires de l'épiderme et du cortex (Mullins et al., 1985; Van Steveninck et al., 1987a; Van Steveninck et al., 1987b). Ces grains ont été identifiés comme étant des phytates de zinc (Zn-myo-inositol hexaphosphate) (Van Steveninck et al., 1987a; Van Steveninck et al., 1987b). L'hyperaccumulatrice *Thlaspi caerulescens* stocke également le zinc dans cette partie des cellules. Selon Vazquez et al. (1994) ce métal se trouverait dans les vacuoles en association avec du phosphore, alors qu'une étude plus récente met en évidence une association avec des acides organiques (Salt et al., 1999).

Dans les parties aériennes de certaines plantes tolérantes (par exemple *Arabidopsis halleri*), le zinc est associé à la silice dans l'apoplasme, le cytosol et dans le noyau des cellules. Le silicate de zinc serait une forme de transport du zinc jusqu'à la vacuole, où il serait alors pris en charge par des acides organiques (Neumann et Zur-Nieden, 2001; Sarret et al., 2002).

La compartimentation du cadmium, du cuivre et du plomb dans les vacuoles a été également observée. Des associations Cd/S ont été identifiées dans les cellules de *Lemna minor* (Van Steveninck et al., 1994). Les auteurs suggèrent la séquestration du cadmium dans les vacuoles par des phytochélatines. Cependant, le cadmium, le cuivre, et surtout le plomb, se retrouvent plus fréquemment dans l'apoplasme (Mullins et al., 1985; Vazquez et al., 1992; Van Steveninck et al., 1994).

I.7.5. Conclusion sur les métaux dans les plantes

La prise en charge des métaux dans les plantes est un phénomène complexe qui dépend principalement de l'espèce végétale et du métal. Du fait de la multitude de molécules organiques qui interviennent dans ce processus, et de leur rôle qui n'est pas toujours clairement établi, il reste de nombreuses zones d'ombres dans la compréhension globale du mécanisme d'adaptation des plantes aux pollutions métalliques. Toutefois, Ernst et al. (1992) ont proposé un schéma récapitulatif des principaux processus impliqués dans le mécanisme de tolérance des plantes dans le cas du zinc (Fig. I.15).

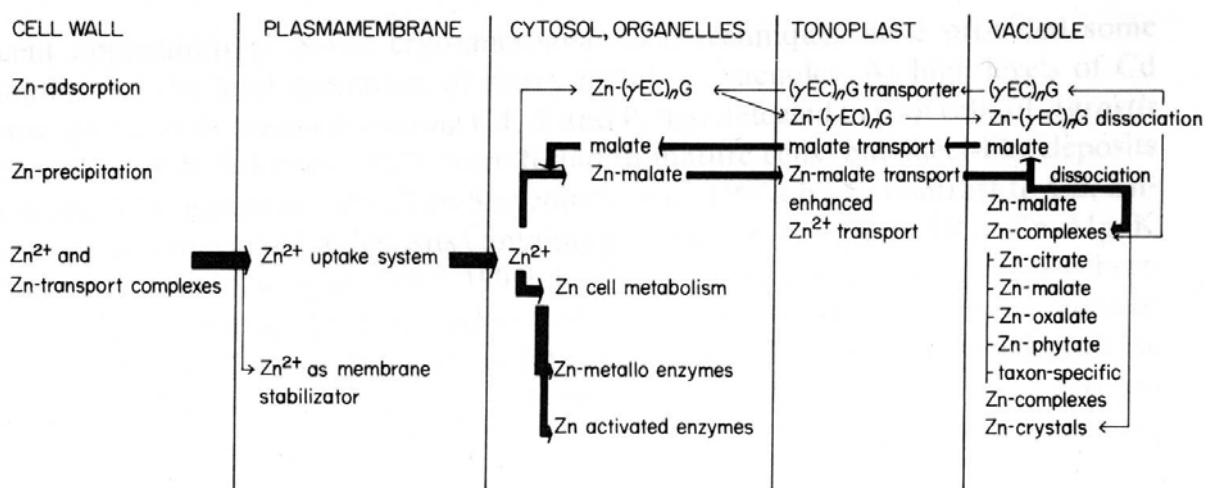


Figure I.15 : Modèle du mécanisme de tolérance au zinc ; (γEC)_nG désigne les phytochélatines ; d'après Ernst et al. (1992).

I.8. Conclusion bibliographique

Cette étude bibliographique met en évidence le caractère potentiellement dangereux de la mise en dépôt sans précautions particulières de sédiments de curage contaminés. En effet, dans les sédiments en place le zinc, et d'autres métaux (cadmium, plomb...), sont généralement majoritairement associés aux sulfures. L'aération des sédiments peut conduire à l'oxydation des sulfures métalliques et donc à une mobilisation possible des métaux.

Pour diminuer les risques de contamination de l'environnement inhérents aux dépôts de sédiments contaminés, la phytostabilisation pourrait être une solution. L'établissement d'un couvert végétal limite la propagation des polluants dans le milieu environnant en réduisant les transferts hydriques et en empêchant la dispersion aérienne de particules de sédiment contaminées. Il s'agit là d'une séquestration physique des métaux. Le développement des plantes a également un impact sur la spéciation des métaux. Cet impact est difficilement prévisible car l'activité des plantes induit de nombreuses modifications du milieu : modifications du pH, du potentiel redox et des concentrations ioniques, exsudation de substances organiques (petites molécules organiques, phytosidérophores pour les graminées ...), augmentation de l'activité des micro-organismes ... L'effet global des plantes sur la spéciation des métaux, et donc sur leur mobilité, résulte de tous ces phénomènes.

L'apport de certaines phases stabilisantes apparaît être un moyen efficace pour, d'une part réduire la mobilité des métaux et ainsi la phytotoxicité du sédiment, et d'autre part pour atténuer un éventuel effet néfaste que pourrait avoir la présence de végétaux sur le milieu contaminé. Les phases stabilisantes les plus efficaces sont celles suspectées d'induire la néoformation de phases minérales métallifères comme l'hydroxylapatite, la béringite et la grenaille d'acier. Peu d'informations sont disponibles dans la littérature quant à l'efficacité et les mécanismes d'immobilisation des métaux des scories Thomas.

A notre connaissance, la phytostabilisation n'a jamais été appliquée aux sédiments de curage, et compte tenu de la complexité de ce type de matrice, et des multiples interactions s'opérant entre les plantes et leur milieu de culture, il apparaît indispensable d'étudier l'effet de la phytostabilisation sur la spéciation des métaux. En particulier, l'objectif principal de ce travail de thèse est de déterminer les transformations géochimiques du zinc, intervenant lors de la phytostabilisation. Cela devrait permettre de formuler des hypothèses sur l'effet des plantes utilisées sur la spéciation moyenne du zinc dans le sédiment, et d'évaluer l'effet des amendements utilisés. La connaissance de la spéciation du zinc devrait également permettre d'apprécier sa mobilité, et d'avoir une idée quant à l'évolution du traitement au cours du temps.

Chapitre II : Matériels et méthodes

II. Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. MATERIELS

*Afin de tester l'applicabilité de la phytostabilisation aux sédiments de curage, un sédiment fortement contaminé en métaux a été mis en culture dans des mésocosmes placés sous serre. L'expérience a été menée sur une période de deux ans. Quatre espèces végétales (*Agrostis tenuis*, *Deschampsia caespitosa*, *Festuca rubra* et *Salix viminalis*) et deux phases stabilisantes (hydroxylapatite et amendement sidérurgique) ont été testées. Le choix des espèces végétales et des phases stabilisantes a été fait avant le commencement de la thèse.*

II.1.1. Le sédiment

Le sédiment a été prélevé en février 2000 dans le canal de la Scarpe inférieure à hauteur de la ville de Raches (59) (photos 1), qui se situe approximativement à 30 Km au sud de Lille. La zone de prélèvement se situe à quelques kilomètres d'une importante fonderie.

Le sédiment a été tamisé à 2 cm (photo 2), homogénéisé (photo 3), puis conservé plusieurs mois sous abri à température ambiante, afin de réduire sa teneur en eau. Le sédiment contient environ 68.3 % de SiO_2 , 6.9 % de CaO , 4.8 % d' Al_2O_3 , 2.4 % de Fe_2O_3 et 0.7 % de P_2O_5 (analyses effectuées par le BRGM). Les principales caractéristiques physico-chimiques du sédiment, ainsi que les teneurs en différents éléments sont regroupées dans le tableau II.1.



Photos 1 : Prélèvement du sédiment dans le canal de la Scarpe à l'aide d'une pelleuse.



Photos 2 et 3 : Tamisage et homogénéisation du sédiment

Tableau II.1 : Concentrations de quelques éléments traces et principales caractéristiques du sédiment étudiés en début d'expérience (d'après Marseille et al., 2001).

Elément	Zn	Pb	Cd	Cu	As
Concentration (mg.kg⁻¹)	4700	700	120	150	110
Autres caractéristiques	pH	COT (%)	CI (%)	Humidité (%)	
	7.8	7.2	0.7	28	

COT: Carbone Organique Total
CI : Carbone inorganique

Les phases zincifères initialement présentes dans un sédiment de curage prélevé trois ans auparavant dans la même zone que le sédiment utilisé pour cette étude ont été identifiées par Isaure (2001). Immédiatement après curage, le sédiment contenait environ 60-70 % de sphalérite (ZnS) et 20-30 % de zinc associé à des oxyhydroxydes de fer. Trois espèces minoritaires, la willémite (ZnSiO₄), la zincite (ZnO) et un phyllosilicate zincifères ont également été identifiées.

II.1.2. Les plantes

Les espèces végétales utilisées sont connues pour être tolérantes aux métaux et adaptées aux conditions climatiques de la région Nord-Pas de Calais. Il s'agit d'un arbre (*Salix viminalis* (**SV**)) et de trois graminées (*Agrostis tenuis* (**AT**), *Deschampsia caespitosa* (**DC**), *Festuca rubra* (**FR**)). Les graminées présentent l'avantage d'établir un couvert végétal dense, de type pelouse, propre à limiter l'envol de particules. Pour une question de temps, l'étude menée dans le cadre de ce travail de thèse s'est focalisée plus particulièrement sur deux espèces végétales : FR et AT. D'après l'analyse des métaux effectuées après sept mois de culture dans les différents organes de la plante (Marseille et al., 2001), FR est l'une des meilleures candidates pour la phytostabilisation car elle transfère relativement peu les métaux dans ses parties aériennes. A l'inverse, AT est celle qui transfère le plus de métaux (en particulier le plomb) dans ses parties hautes, FR et AT pourraient donc avoir un effet différent sur les métaux dans la rhizosphère.

II.1.3. Les amendements : l'hydroxylapatite et l'amendement sidérurgique

Les deux phases stabilisantes testées sont employées en agriculture. L'hydroxylapatite (**AP**) est utilisée dans la fabrication d'engrais phosphatés, et l'amendement sidérurgique (**AS**) est employé directement comme engrais phosphaté. Ces phases stabilisantes sont également introduites dans les sols contaminés pour réduire la mobilité des métaux (voir Chapitre I).

L'AP (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) utilisée est synthétique. Elle a été fournie par Brenntag (Allemagne). Elle se présente sous forme de poudre de granulométrie < 20 µm.

L'AS a été fourni par la société CEDEST Engrais sous forme d'une poudre < 50 µm. Il s'agit de scories Thomas (Thomas Basic Slag) également connues sous le nom de scories de déphosphoration. La composition chimique de l'amendement sidérurgique utilisé est la suivante : 37.8

% de CaO, 28 % d'AlO₂, 14.4 % de Fe₂O₃, 10.6 % de SiO₂, 1.9 % de MgO, 1.6 de MnO₂ et 1.2 % de P₂O₅ (analyses BRGM).

II.1.4. La culture en serre

Les graines des différentes espèces de plante ont été semées en mai 2000 dans des mésocosmes en plastiques contenant environ 40 Kg (photo 4) de l'un des trois substrats suivants : le sédiment seul (Témoin), le sédiment amendé par 3 % (en masse) d'hydroxylapatite (Témoin AP) et le sédiment amendé par 5 % (en masse) d'amendement sidérurgique (Témoin AS). Les mésocosmes ont été placés en serre (photo 5) et arrosés quotidiennement en quantité équivalente à la pluviométrie journalière de la région Nord-Pas de Calais. Ils sont équipés de racines artificielles et d'un embout à leur base, afin de recueillir respectivement les eaux interstitielles et de lixiviations. Des mésocosmes témoins non-végétalisés ont été soumis aux mêmes conditions. Chaque configuration (substrats témoins et substrats végétalisés) (Tab. II.2) a été réalisée en duplicat pour permettre le démontage annuel de la moitié des mésocosmes sur les deux années d'expérimentation.



Photos 4 et 5 : Dispositif expérimental mis en œuvre.

plante	substrat		
	sans amendement	hydroxylapatite (AP)	amendement sidérurgique (AS)
sans plante	T	TAP	TAS
<i>Festuca rubra</i>	TFR	APFR	ASFR
<i>Agrostis tenuis</i>	TAT	APAT	ASAT
<i>Deschampsia Caespitosa</i>	TDC	APDC	ASFR
<i>Salix viminalis</i>	TSV	APSV	x

AP : hydroxylAPatite ; AS : Amendement Sidérurgique ; T : Témoin ; FR : *Festuca rubra* ; AT : *Agrostis tenuis* ; DC : *Deschampsia caespitosa* ; SV : *Salix viminalis*

Tableau II.2 : Dénomination générale des échantillons.

II.2. METHODES

Ce paragraphe n'est pas une description détaillée des techniques utilisées, mais une présentation des options analytiques choisies, qui ont abouti à une démarche originale, utilisant des instruments de pointe.

II.2.1. Le choix des techniques

L'approche couramment employée en sciences du sol pour appréhender la spéciation des métaux dans les sols et sédiments est basée sur l'utilisation de produits chimiques, qui sont utilisés pour extraire aussi sélectivement que possible les métaux associés aux différentes familles de constituants minéraux ou organiques (Bermond, 1999). La définition de ces familles dépend fortement du réactif utilisé et de la procédure d'extraction, et ne correspond donc pas forcément à des phases porteuses réellement présentes dans l'échantillon. En outre, dans des matrices aussi complexes que les sols, il est difficile de garantir la sélectivité des extractants, et les métaux libérés par la dissolution de la matrice peuvent se ré-adsorber sur d'autres constituants, ou précipiter dans des phases néo-formées (Pickering, 1981; Ostergren et al., 1999; La Force et Fendorf, 2000 ; Calmano et al., 2001). Par conséquent, cette approche ne permet pas d'établir la spéciation des métaux au sens strict du terme.

Les méthodes chimiques sont généralement complétées par l'utilisation de méthodes physiques. En particulier, la diffraction des rayons X (DRX) est la technique de base pour identifier les phases majoritaires bien cristallisées présentes dans les sols. Cependant son utilisation pour caractériser la spéciation des métaux dans des sols contaminés est limitée, car les métaux sont généralement présents sous des formes mal cristallisées, et même dans le cas où les phases métallifères sont cristallisées, la limite de détection de 1 à 10 % (Thiry et Van Oort, 1999) reste élevée par rapport aux teneurs généralement observées dans les milieux contaminés. En pratique, la présence des nombreux pics de forte intensité des minéraux majeurs, qui peuvent masquer les pics moins intenses, rend l'identification des phases mineures difficile. Dans certains cas, un ou plusieurs traitements physiques (fractionnement granulométrique, densimétrie (Ducaroir et al., 1990 ; Conil et Clozel, 1999; Lamy et al., 1999)) et / ou chimiques de l'échantillon ont permis l'identification de phases métallifères cristallisées dans des milieux contaminés, comme par exemple de la pyromorphite (Ruby et al., 1994), de l'hémimorphite ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et de la willémitte (Hargé, 1997), de la franklinite (ZnFe_2O_4) (Manceau et al., 2000), et de la sphalérite et de la galène (Isaure, 2001; Sarret et al., sous presse). Enfin, le handicap majeur de la DRX réside dans le fait qu'elle n'est pas sensible aux espèces adsorbées. Or, l'adsorption est un mode de fixation des métaux ubiquiste dans l'environnement.

Bien que les techniques classiquement employées en sciences du sol apportent facilement et rapidement des informations sur le comportement, voire sur la spéciation des métaux, elles ne permettent généralement pas une identification précise des phases métallifères présentes dans une matrice donnée. C'est pourquoi dans ce travail de thèse, la spéciation du zinc a été étudiée par

spectroscopie EXAFS, méthode sensible aux éléments traces et qui permet de sonder l'environnement local d'un élément donné. Les spécificités de cette technique et son application aux sciences du sol sont abordées dans les paragraphes qui vont suivre.

II.2.2. Démarche analytique et techniques employées

II.2.2.1. Localisation des métaux

II.2.2.1.1. La microscopie électronique à balayage couplée à la micro-analyse X

La localisation et la détermination des associations géochimiques des métaux à l'échelle du micromètre dans des matrices solides hétérogènes constitue l'étape préliminaire avant l'identification des phases porteuses. Pour cela, des analyses ponctuelles et des cartes élémentaires de fluorescence X ont été réalisées par MEB-EDS. Cette technique présente l'avantage de posséder une très bonne résolution ce qui permet d'observer la morphologie de nano-structures. Il est également possible de détecter la quasi totalité des éléments de la classification périodique, même si la détection des éléments légers est moins bonne vu que la fluorescence de ces éléments, moins énergétique, est en partie arrêtée par la fenêtre en béryllium du détecteur. L'accès aux MEB-EDS est en outre relativement aisé. Les inconvénients de cette technique sont liés à la limite de détection qui reste élevée (environ 0.1%), et au fait que l'échantillon soit placé sous vide, ce qui implique un pré-traitement de ce dernier (déshydratation et métallisation). Toutefois, avec la nouvelle génération de MEB environnemental, il est aujourd'hui possible de travailler sous vide partiel, ce qui supprime la nécessité de métalliser les échantillons, comme cela a été fait dans cette étude.

II.2.2.1.2. La micro-fluorescence X sur rayonnement synchrotron (μ SXRF)

Tout comme le MEB-EDS, la μ SXRF (micro-Synchrotron-based X-Ray Fluorescence) est utilisée pour l'établissement de cartographies élémentaires X. La résolution de ces cartographies est moins bonne qu'en MEB-EDS, cependant grâce à la grande intensité du faisceau X, la μ SXRF possède une meilleure sensibilité, de l'ordre de quelques mg.kg^{-1} pour les métaux de transition. La ligne de lumière 10.3.2. de l' Advanced Light Source (ALS) de Berkeley, où les analyses ont été réalisées, dispose d'un nouveau logiciel de traitement des cartographies de fluorescence X, qui a été utilisé dans ce travail. Ce logiciel permet de visualiser les associations géochimiques plus facilement (voir exemples chapitre V). Le principe est d'attribuer différentes couleurs aux éléments étudiés (jusqu'à trois éléments), et lorsqu'ils sont localisés au même endroit, la couleur du pixel résulte du mélange des couleurs (par exemple, bleu + vert donne jaune).

L'analyse des échantillons se fait généralement à l'air libre, ce qui ne permet pas de recueillir la fluorescence X des éléments légers. Ainsi, sur la ligne de lumière 10.3.2 de l'ALS, la détection n'est possible qu'à partir du potassium ($Z=19$).

II.2.2.2. Détermination de la spéciation et quantification des espèces chimiques

II.2.2.2.1. L'EXAFS

Pour plus de détails sur le principe de la spectroscopie EXAFS ainsi que sur la méthode d'extraction et de traitement des données EXAFS, se référer à l'annexe.

Généralités

Les prémices de l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) remontent aux années 1920, mais c'est à partir du milieu des années 1970, avec les avancées théoriques et l'apparition des sources de rayonnement synchrotron (*voir annexe*), que cette technique a connu un essor considérable (Brown et al., 1988). Son application à la minéralogie date des années 1980 (Manceau et Calas, 1986; Brown et al., 1988), mais il faudra attendre l'apparition des synchrotrons de seconde et troisième génération, qui fournissent des flux de photons encore plus intenses, pour étendre l'utilisation de l'EXAFS à des matrices aussi diluées que les sols et les sédiments.

Principe

L'EXAFS est une technique spectroscopique qui consiste à utiliser un rayonnement X pour exciter sélectivement un élément donné contenu dans un échantillon. Selon l'énergie d'excitation utilisée, les photons X sont absorbés par les électrons de la couche 1s (seuil K) ou des couches électroniques supérieures (seuil L ou M) de l'atome cible, ce qui provoque leur éjection de l'atome (on parle alors de photo-électrons). L'absorbance de l'échantillon est mesurée en fonction de l'énergie du rayon X incident jusqu'à environ 800 eV après le seuil d'absorption de l'élément cible. L'obtention du signal se fait soit par la collecte du faisceau X après l'échantillon (mode transmission), soit, pour les échantillons moins concentrés, en recueillant la fluorescence de l'élément cible (mode fluorescence). Au delà du seuil d'absorption, des oscillations de l'absorption sont observées (oscillations EXAFS). Elles résultent de l'interaction entre les photo-électrons éjectés par l'atome absorbeur et ses atomes voisins. Cette technique permet d'obtenir des informations sur l'environnement chimique et structural de l'élément cible jusqu'à 5-6 Å, à savoir le nombre, la nature et la distance des atomes voisins, et renseigne également sur la cohérence des couches atomiques (Teo, 1986; Koningsberger et Prins, 1988).

Application à l'étude des sols et sédiments contaminés

L'EXAFS offre de nombreux atouts pour l'étude de la spéciation des éléments traces dans les sols et les sédiments : (i) c'est une sonde chimiquement sélective, qui peut être utilisée au seuil d'absorption K, L ou M d'un élément. Elle permet l'étude de nombreux éléments, par exemple sur la ligne FAME de l'ESRF la plage d'étude s'étend du calcium ($Z=20$) jusqu'à l'uranium ($Z=92$) ; (ii) sa sensibilité à l'ordre local rend possible l'étude des composés mal cristallisés et amorphes, des cations adsorbés sur des surfaces minérales ou complexés à la matière organique ; (iii) la limite de détection est relativement basse puisqu'elle peut atteindre jusqu'à quelques centaines de mg.kg^{-1} en mode de fluorescence. Cette limite n'est pas absolue et dépend essentiellement du flux de la source du rayonnement X, du taux de comptage et de la résolution en énergie du détecteur de fluorescence, de

l'élément analysé et de la nature chimique de la matrice (par exemple la présence de fer peut induire une fluorescence « parasite » dans le cas où l'on étudie le zinc).

Outre l'accès restreint aux sources synchrotrons, la principale limite de l'EXAFS est inhérente à la nature des échantillons naturels. En effet, les sols et les sédiments sont des milieux hétérogènes et un élément est généralement présent sous plusieurs formes (systèmes multi-phasiques). Comme le signal mesuré rend compte de l'environnement moyen de l'élément étudié, l'EXAFS est donc peu sensible aux formes minoritaires, masquées par les formes majoritaires. Ce phénomène peut être accentué si dans ces formes chimiques minoritaires, l'élément étudié est associé à des atomes légers. En effet, la sensibilité de l'EXAFS vis-à-vis des éléments légers est moindre, car le pouvoir de rétrodiffusion des atomes est fonction de leur numéro atomique.

L'identification et la détermination des proportions des phases métallifères à partir de spectres EXAFS peut se faire de deux manières. La première est la méthode conventionnelle, qui consiste à simuler numériquement les différentes sphères de coordination, obtenues à partir des pics de la transformée de Fourier (TF) du spectre EXAFS (voir annexe). Lorsque le métal étudié est présent sous une forme majoritaire, cette méthode peut permettre l'identification de cette forme, comme cela a été montré pour des sols et des sédiments (Cotter-Howells et al., 1994; O'day et al., 1998; Ryan et al., 2001). Cependant, cette approche est difficilement applicable lorsque l'échantillon contient un mélange de plusieurs espèces car dans ce cas, chaque pic de la TF résulte de la contribution de tous les atomes rétrodiffuseurs de l'élément cible, ce qui augmente considérablement le nombre de paramètres à ajuster pour la simulation, et donc les sources d'erreurs. De plus, lorsque deux éléments de masses atomiques voisines se trouvent dans l'environnement local de l'élément étudié, la distinction entre les deux atomes devient délicate par cette méthode, compte tenu de la similarité de leur pouvoir de rétrodiffusion ; par exemple, il est difficile de distinguer l'oxygène de l'azote, dans les complexes métal-composés organiques. L'autre stratégie, celle utilisée dans cette étude, est la simulation des spectres EXAFS par combinaisons linéaires de spectres EXAFS de références en utilisant la méthode d'ajustement des moindres carrés. Cette approche est basée sur le fait que le signal EXAFS d'un système multi-phasique est la moyenne pondérée de toutes les contributions des phases individuelles. Cette démarche analytique tend à se développer. Son utilisation, associée à des traitements physiques et / ou chimiques a permis d'obtenir des informations sur la nature et sur la proportion des espèces présentes dans des sols et des sédiments (Manceau et al., 1996; Hargé, 1997; Ostergren et al., 1999; Welter et al., 1999; Manceau et al., 2000; Morin et al., 2001; Caroll et al., 2002; Isaure et al., 2002). Cette méthode peut aussi permettre d'identifier des complexes métal-composés organiques dans les sols (Manceau et al., 1996) et les plantes (Sarret et al., 2001 ; Sarret et al., 2002), lorsque ceux-ci possèdent une bonne signature spectrale, comme l'oxalate de zinc par exemple. Toutefois, cette méthode d'identification et de quantification présente quelques limites. (i) En premier lieu, son succès dépend de la base de données des spectres EXAFS de référence, qui doit être la plus exhaustive possible ; (ii) les espèces minoritaires restent difficiles à identifier ; (iii) enfin, le choix du nombre et des spectres de référence à utiliser pour la reconstruction se fait sur l'appréciation de la qualité de la reconstruction du spectre expérimental, et il arrive que plusieurs combinaisons linéaires aboutissent à un résultat de qualité similaire ; nous verrons dans le paragraphe II.2.2.2.3 comment lever ce type d'ambiguïté.

Il est possible d'améliorer la sensibilité de l'EXAFS vis à vis des phases minoritaires de plusieurs façons :

- en utilisant des traitements physiques et / ou chimiques pour éliminer, concentrer ou extraire certaines phases avant l'analyse EXAFS, comme cela se fait fréquemment (Manceau et al., 1996; Hargé, 1997; Juillot, 1998; Ostergren et al., 1999; Welter et al., 1999; Morin et al., 2001; Juillot et al., 2003),
- en appliquant un traitement statistique, l'Analyse en Composantes Principales (**ACP**), à un ensemble de spectres EXAFS (Manceau et al., 2002b) ; l'ACP se fait généralement en complément à l'utilisation des traitements physiques et / ou chimiques (Isaure et al., 2002; Manceau et al., 2002; Scheinost et al., 2002) ou du μ EXAFS, comme décrit dans le paragraphe suivant. Ce traitement statistique, utilisé depuis seulement quelques années pour les données EXAFS, permet de déterminer le nombre des espèces présentes dans un ensemble de spectres EXAFS, et de les identifier (Wasserman, 1997; Wasserman et al., 1999; Ressler et al., 2000) ; pour une description détaillée de la PCA appliquée aux données EXAFS, le lecteur pourra se reporter à Manceau et al. (2002b),
- en utilisant une approche plus sophistiquée qui consiste à utiliser un faisceau X résolu latéralement pour réaliser les analyses EXAFS, on parle alors de μ EXAFS. Cette approche peut être couplée à l'ACP. C'est l'option choisie dans ce travail pour identifier les phases minoritaires du zinc, elle sera donc décrite de façon plus détaillée dans le paragraphe qui va suivre.

II.2.2.2.2. Le μ EXAFS

Le principe de l'EXAFS résolu latéralement, ou μ EXAFS, est le même que l'EXAFS conventionnel (non résolu latéralement), mais cette fois l'expérience est réalisée avec un faisceau X focalisé sur quelques μm^2 . Grâce aux systèmes de focalisation des rayons X (voir annexe) de plus en plus performants, il est actuellement possible d'obtenir des tailles de faisceau de l'ordre de quelques μm^2 (à l'énergie du seuil K du zinc). Un tel dispositif n'est disponible que sur quelques lignes de lumière dans le monde, dont la ligne 10.3.2 de l'ALS. En outre, l'atout majeur de cette ligne réside dans le couplage μ XRF et μ EXAFS.

Des travaux utilisant le μ EXAFS pour identifier des phases métallifères dans des sols et des sédiments (Manceau et al., 2000; Manceau et al., 2002; Roberts et al., 2002; Gräfe et al., 2003; Kirpichtchikova et al., 2003 ; Manceau et al., sous presse; Sarret et al., sous presse) et dans des plantes (Sarret et al., 2002; Sarret et al., 2003) commencent à être rapportés.

Grâce à la focalisation du faisceau, l'information sur l'environnement local de l'atome cible est moyennée sur un volume beaucoup plus petit qu'en EXAFS conventionnel, ce qui accroît la probabilité d'isoler le signal des espèces individuellement, ou au moins de faire varier les proportions des différentes espèces chimiques (Fig. II.1). Il n'est donc plus nécessaire d'utiliser des traitements physiques ou chimiques, et les échantillons analysés sont ainsi peu perturbés. Dans le cas où un mélange d'espèces chimiques persiste à cette échelle, ce qui est souvent le cas, ces espèces peuvent tout de même être identifiées de façon indirecte par l'enregistrement d'un grand nombre de spectres μ EXAFS suivi d'une ACP (Manceau et al. 2002b). Ce traitement statistique est d'autant plus

efficace que le nombre de spectres est grand, et surtout que l'ensemble des spectres rend compte de la variabilité des espèces chimiques présentes dans la matrice analysée.

II.2.2.2.3. Utilisation couplée du μ EXAFS et de l'EXAFS

L'identification préalable des espèces chimiques permet de connaître les spectres de référence EXAFS qu'il faut utiliser pour la simulation. Cela réduit le nombre de combinaisons linéaires possibles, lorsque celles-ci donnent un résultat de qualité équivalente, ainsi les risques d'erreurs sont diminués. Une fois les espèces chimiques identifiées grâce au μ EXAFS et au traitement des données par ACP, elles peuvent être quantifiées en simulant les spectres EXAFS des échantillons bruts par combinaison linéaire en utilisant la méthode des moindres carrés. C'est la démarche adoptée dans ce travail, comme illustré dans la figure II.1. Dans le meilleur des cas, la précision sur une espèce chimique par la méthode des combinaison linéaire de spectre EXAFS est estimée à environ 10 % de la quantité totale de l'élément analysé (Isaure et al., 2002 ; Manceau et al., 2003), valeur qui peut être plus importante lorsque dans l'échantillon, l'élément analysé y est très concentré, auquel cas des phénomènes de self-absorption (ou over-absorption) se produisent (voir exemples chapitre IV) (Manceau et al, 2002b). Ainsi, par cette méthode de simulation des spectres, le bilan des différentes espèces n'est généralement pas de 100%.

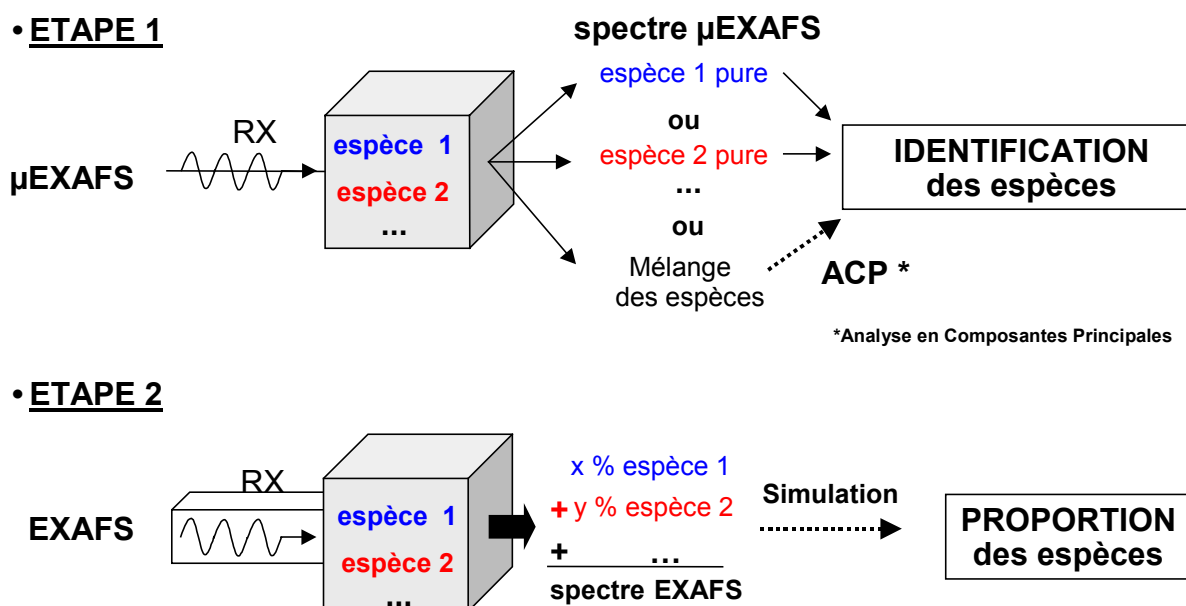


Figure II.1 : Représentation schématique de l'utilisation combinée du μ EXAFS et de l'EXAFS pour identifier et quantifier des espèces chimiques de l'élément analysé dans un échantillon naturel.

II.3. LES ECHANTILLONS

II.3.1. Les substrats et leurs fractions granulométriques

II.3.1.1. Préparation

II.3.1.1.1. Le fractionnement granulométrique

Après 10 mois de maturation, un aliquot de chacun des trois substrats témoins (T, TAP, TAS) a été séparé en six fractions granulométriques. Chaque échantillon de substrat a été préalablement tamisé à 2 mm, séché et pesé (100 g). Il a été ensuite mis en suspension dans de l'eau ultra pure et agité pendant environ 12 h. Afin d'éviter d'éventuelles artéfacts induits par l'utilisation de dispersants chimiques (Lamy et al., 1999), seuls les ultrasons ont été utilisés avec modération pour favoriser la dispersion des particules les plus fines. La répartition granulométrique a été obtenue par tamisage par voie humide (Ducaroir et al., 1990; Conil et Clozel, 1999) sur tamis en nylon d'ouverture de maille 500, 200, 50 et 20 μm . Chaque fraction ainsi séparée a été séchée à 40°C puis pesée. Les fractions inférieures à 20 μm ont été obtenues par sédimentation en colonne d'eau en appliquant la loi de Stokes.

Au final six fractions ont ainsi été isolées : 2000-500 μm , 500-200 μm , 200-50 μm , 50-20 μm , 20-2 μm , et < 2 μm .

II.3.1.1.2. Minéralisation des substrats bruts et de leurs fractions

Les substrats bruts (T, TAP et TAS) ainsi que cinq de leurs fractions granulométriques ont subi une minéralisation totale par attaque acide. Elle a été réalisée par digestion des l'échantillons par l'acide fluorhydrique et l'acide perchlorique.

Pratiquement, 0.5 g de sol ou de sédiment sont introduits dans un creuset en porcelaine et calcinés au four à 450°C durant 4h afin de détruire la matière organique susceptible de provoquer d'importantes projections lors des manipulations ultérieures. L'échantillon refroidi est repris avec 4 ml d'eau ultra pure dans un bécher en téflon dans lequel on introduit 10 ml d'acide fluorhydrique et 3 ml d'acide perchlorique. Les préparations sont homogénéisées et recouvertes de lentilles en téflon puis laissées en l'état durant 12 h. Elles sont ensuite chauffées à reflux sur un bain de sable à 180°C durant 2h. A ce terme, les lentilles en téflon sont retirées et on laisse évaporer la solution jusqu'à l'obtention d'un "gâteau". Celui-ci est repris avec 1ml d'acide chlorhydrique afin de dissoudre le résidu. Le minéralisât est alors filtré sur des filtres en cellulose Whatman 2V, et complété à 100 ml. Les minéralisations sont effectuées en triplet pour chaque échantillon. A chaque série de minéralisation, un blanc est réalisé afin de s'affranchir de toute pollution éventuelle liée à la manipulation.

II.3.1.2. Analyses pratiquées

Des analyses élémentaires des substrats et de leurs fractions granulométriques ont été réalisées par ICP-AES, sur un appareil Jobin-Yvon 138 Ultratrace. La faible quantité recueillie pour la fraction < 2 μm n'a pas permis de faire un dosage des métaux par cette méthode.

Une caractérisation minéralogique par DRX, a également été réalisée sur certaines fractions granulométriques des différents substrats. Ces analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Siemens D501, utilisant la radiation $K\alpha$ du cobalt ($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$).

II.3.2. Les composés de références Zn-hydroxylapatite et Zn-amendement sidérurgique

Des composés Zn-AP et Zn-AS ont été préparés en faisant réagir de l'AP ou de l'AS en suspension avec des solutions de zinc. Les expériences ont été faites pour différentes valeurs de pH et différentes concentrations en zinc.

II.3.2.1. Les différentes conditions expérimentales

La teneur en zinc dans les références est exprimée par le rapport massique du zinc et de l'amendement (Tab. II.3). Les rapports massiques de 500, 10 000 et 50 000 mg de zinc / kg d'amendement correspondent respectivement à des concentrations de 0.3, 5 et 26 mg de zinc / l dans le réacteur. Ces valeurs ont été choisies de façon à couvrir approximativement la gamme des teneurs en zinc observées dans les eaux interstitielles et de lixiviation des mésocosmes, qui varient entre 1 et 30 mg.l^{-1} (Marseille et al., 2001). Les expériences ont été réalisées à deux pH différents pour chaque type de référence (AP ou AS) : des conditions acides (pH 5) pour permettre des phénomènes de dissolution / co-précipitation en particulier pour l'AP, et plus proches de la neutralité (pH 6 ou 7) pour favoriser les phénomènes d'adsorption. Cette dernière gamme de pH correspond aux valeurs mesurées dans les eaux interstitielles et de lixiviation (Marseille et al., 2001). Le tableau ci-dessous récapitule les différentes conditions de préparation des composés de référence, ainsi que leur dénomination.

Tableau II.3 : Dénomination des composés Zn-AP (à gauche) et Zn-AS (à droite).

Rapport massique* (mg.kg^{-1})	pH		Rapport massique* (mg.g^{-1})	pH	
	5	6		5	7
500	ZnAP505	ZnAP506	500	ZnAS505	ZnAS507
10 000	ZnAP1045	ZnAP1046	10 000	ZnAS1045	ZnAS1047
50 000	ZnAP5045	-	50 000	ZnAS5045	-

*mg Zn / kg d'amendement

II.3.2.2. Préparation

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra pure, qui a préalablement été bouillie pendant environ 1 h et a été continuellement dégazée avec de l'argon, afin d'éliminer le CO_2 et d'éviter la formation ultérieure de carbonates. Les solutions de zinc ont été préparées à partir d'un sel de nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) commercial.

Dans un réacteur en verre, 0.4g d'AP ou 0.5g d'AS ont été mis en suspension dans 750 ml l'eau ultra pure bouillie (voir schéma du montage Fig. II.2). La force ionique n'a pas été fixée par ajout de sel afin de favoriser les phénomènes d'adsorption. Durant toute la durée de l'expérience :

- le pH a été maintenu à la valeur souhaitée par un pH-stat relié à une burette automatique qui libère selon le cas une solution acide (HNO_3 à 0.2 M) ou basique (NaOH à 0.1M),
- la suspension était thermostatée à 25° , maintenue sous flux d'argon et sous agitation. Après 12h d'équilibration, la solution de zinc de concentration désirée a été ajoutée au goutte à goutte dans le réacteur. Au bout de 48 h, la suspension a été centrifugée pour recueillir la phase solide, qui a été ensuite lyophilisée. Une partie a été conservée en l'état, l'autre a été conditionnée sous forme des pastilles.

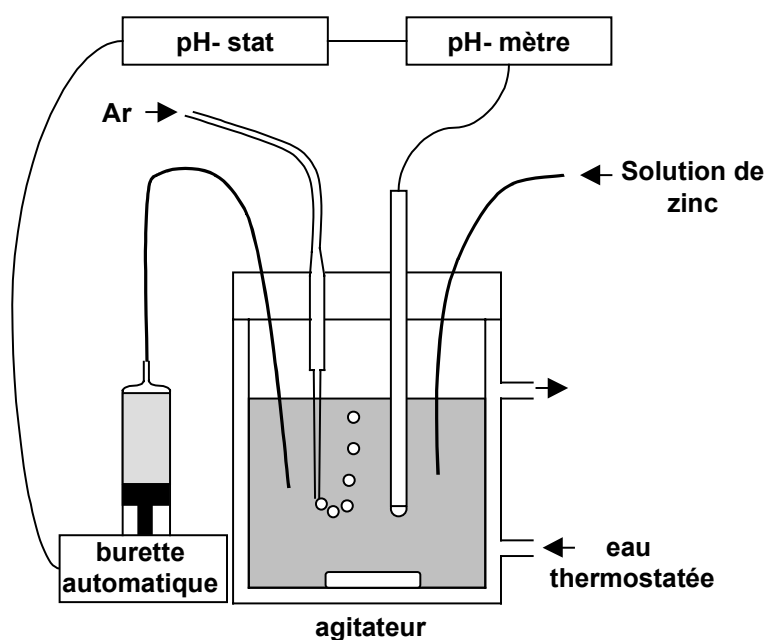


Figure II.2 : Schéma du montage expérimental.

II.3.2.3. Analyses pratiques

Tous les composés de références ont été analysés par EXAFS au seuil K du zinc ; les plus concentrés en zinc ont également été analysés par DRX (diffractomètre Siemens D501).

Ce travail servira à enrichir la base de données de spectres EXAFS de composés zincifères avec des phases susceptibles d'être retrouvées dans les mésocosmes amendés. L'étude de ces composés permettra également de déterminer le mode de piégeage du zinc sur les amendements.

II.3.3. Les racines et les substrats végétalisés et non-végétalisés

II.3.3.1. Préparation

Deux campagnes d'échantillonnages ont été menées en décembre 2000, au bout de 7 mois de culture, et en février 2001, au bout de 20 mois de culture. A chaque campagne, une série de neuf

mésocosmes (les trois substrats témoins + les trois substrats végétalisés par AT ou FR, voir tab. II.2) a été démontée (Fig. II.3) et des échantillons de différentes natures ont été prélevés et conditionnés.

- Des racines ont été séparées des substrats manuellement. Elles ont ensuite été soigneusement lavées à l'eau de ville, rincées à l'eau ultra pure puis lyophilisées.
- Les substrats séparés des racines ont été lyophilisés et soigneusement broyés en poudre < 50 μm dans un mortier mécanique en agate, puis conditionnées sous forme de pastille. Des pastilles des substrats témoins ont également été fabriquées de la même façon.
- Des blocs des substrats témoins et végétalisés non remaniés ont été lyophilisés, puis inclus dans la résine et conditionnés en lames minces, d'une superficie de quelques cm^2 et de 30-40 μm d'épaisseur. Ces lames minces ont été fabriquées à l'INRA d'Orléans.

II.3.3.2. Analyses pratiquées

- Les racines lyophilisées et les phases minérales présentes à leur surface ont été étudiées par MEB-EDS, μSXRF et μEXAFS .
- Les lames minces ont été analysées par MEB-EDS, μXSRF et μEXAFS afin de localiser et d'identifier les phases zincifères à l'échelle du micromètre.
- Les poudres (pastilles) ont été caractérisées par EXAFS afin de quantifier les phases zincifères préalablement identifiées à l'échelle du micromètre.

Toutes les analyses en microscopie électronique ont été réalisées sur un **MEB-EDS environnemental** Hitachi s-3500N couplé à un analyseur X Link Isis 300. Ces analyses ont été réalisées en condition de vide partiel, ainsi, ni les racines lyophilisées, ni les lames minces n'ont été carbonées ou métallisées avant leur analyse. Les expériences de μSXRF et μEXAFS , et d'EXAFS ont été réalisées respectivement sur la ligne de lumière 10.3.2 de l'ALS (Berkeley, USA) et sur la ligne de lumière FAME de l'ESRF (Grenoble).

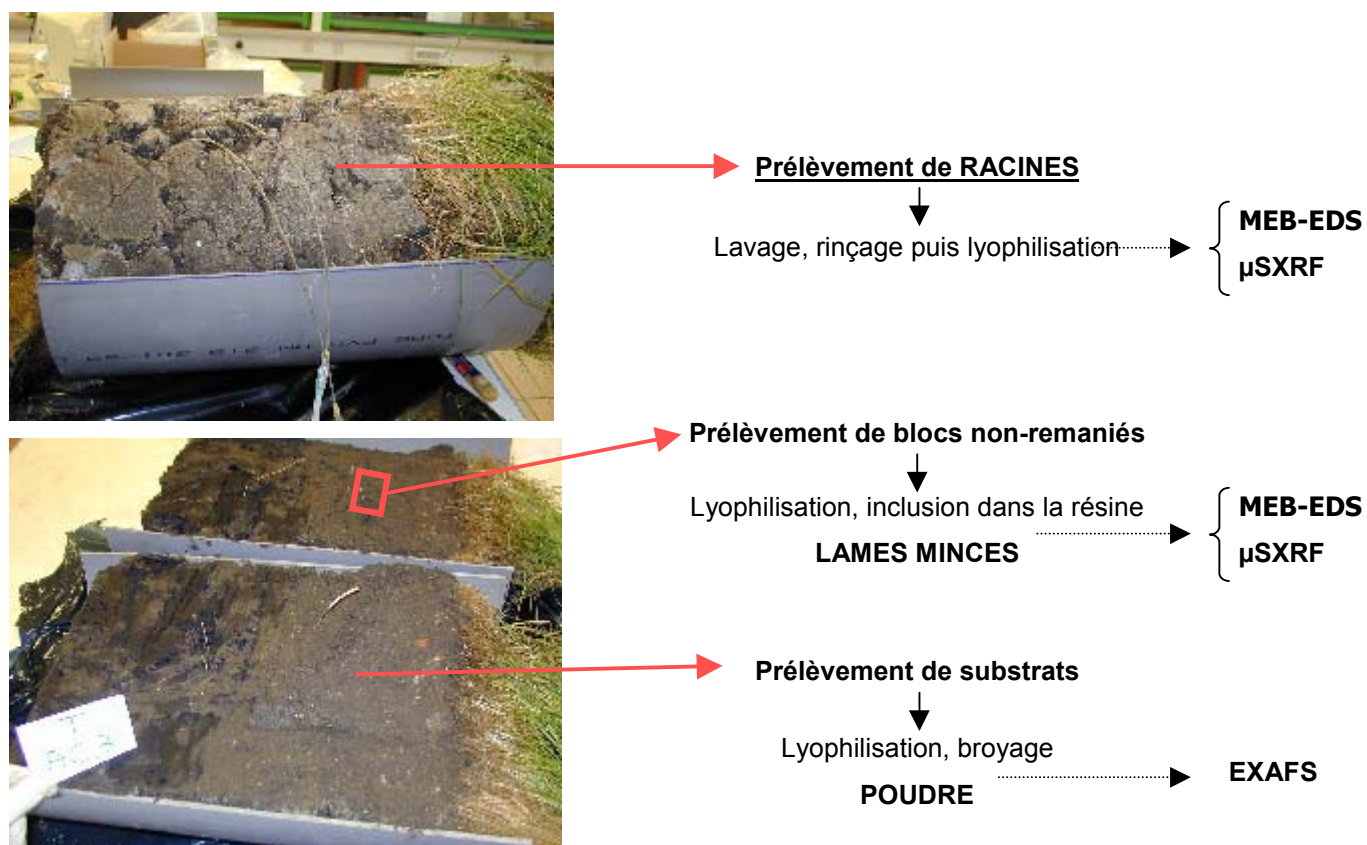


Figure II.3 : Description schématique des différents échantillons prélevés dans les mésocosmes et des analyses pratiquées.

Chapitre III : Etudes préliminaires

III. Chapitre III : Etudes préliminaires

III.1. CARACTERISATION DES SUBSTRATS (sédiment amendé et non-amendé)

Cette partie est consacrée à la caractérisation granulométrique, chimique et minéralogique des substrats. Outre la connaissance des principales caractéristiques du sédiment utilisé, l'objectif de cette partie est de déterminer si l'apport d'hydroxylapatite ou d'amendement sidérurgique dans le sédiment peut entraîner une redistribution des métaux dans les fractions granulométriques.

III.1.1. Fractionnements granulométriques et analyses élémentaires des fractions isolées, pour les trois substrats

III.1.1.1. Répartition massique des fractions granulométriques

Le résultat du fractionnement granulométrique montre qu'environ 60 % de la masse du sédiment se répartit dans les fractions 500-200 μm et 20-2 μm (Fig. III.1). La distribution granulométrique des trois substrats devrait être identique sauf pour les fractions $< 50\mu$ pour TAS (qui contient 5% en masse d'AS de granulométrie $< 50\mu$), et pour les fractions $< 20\mu$ pour TAP (qui contient 3% en masse d'AP de granulométrie $< 20\mu$). Or, des différences jusqu'à 10% sont observées entre les trois. Elles peuvent s'expliquer d'une part, par l'erreur expérimentale induite lors du fractionnement, et d'autre part, par une légère inhomogénéité du sédiment, toutefois il est difficile d'établir l'importance de l'un ou l'autre paramètre dans les différences observées.

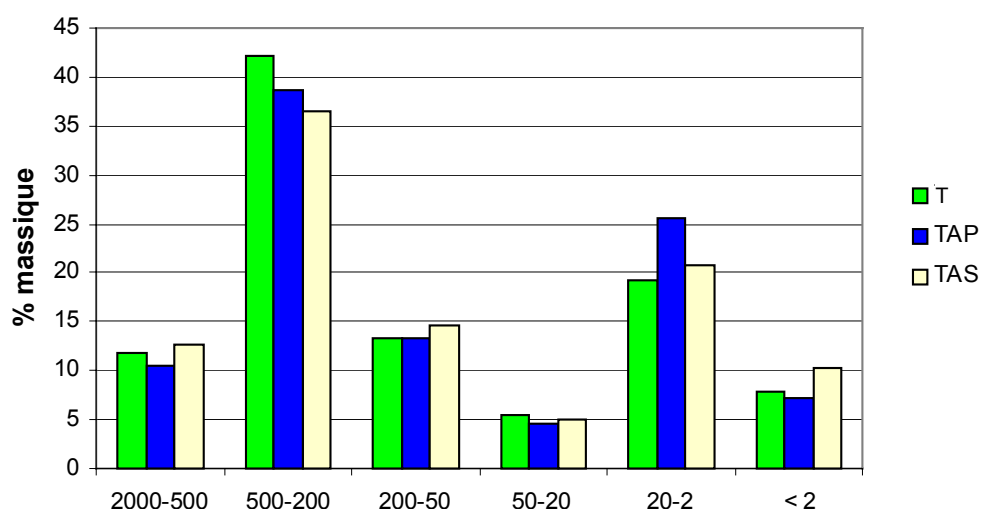


Figure III.1 : Répartition granulométriques des trois substrats (% massique).

III.1.1.2. Teneurs élémentaires dans les fractions granulométriques

Les résultats des analyses effectuées pour les cinq fractions des trois substrats, et les substrats bruts, sont regroupés dans le tableau III.1 et la figure III.2, pages suivantes.

Les teneurs en métaux obtenues par Marseille et al. (2001) pour le sédiment utilisé sont quelques peu supérieures (voir chapitre II, Tab.II.1). Cela pourrait s'expliquer par une minéralisation plus efficace du sédiment grâce à l'utilisation d'un four micro-onde dans leur cas.

Tableau III.1 : Teneurs élémentaires dans les trois substrats bruts et dans leurs fractions granulométriques.

Substrat		Teneur (mg.kg ⁻¹)					
	Fraction	Zn	Pb	Cd	Mn	Fe	P
T	Brut	3412 158	537 82	113 10	204 32	14370 1344	1922 92
	2000-500	6006 136	796 151	58 0	522 7	20592 525	1213 15
	500-200	2340 237	435 34	85 8	100 12	5728 689	372 44
	200-50	2102 418	479 81	63 11	160 32	12948 2566	1709 350
	50-20	1165 180	273 36	24 3	175 23	9714 1437	1294 223
	20-2	5534 1052	817 171	214 39	317 60	25353 4715	5628 852
	Brut	3604 268	572 51	102 6	240 17	14036 1055	8002 337
	2000-500	7091 1237	1173 252	100 8	620 40	17739 2657	1662 276
TAP	500-200	1748 176	216 20	82 8	75 7	3470 325	442 19
	200-50	1675 311	415 70	61 11	121 21	8885 1849	1236 217
	50-20	930 3	188 5	16 0	195 4	7556 332	1345 584
	20-2	6229 689	983 90	191 20	389 33	31563 3339	25810 2590
	Brut	2676 455	328 46	76 12	1880 272	30831 6331	2920 542
	2000-500	5073 456	1436 266	62 3	4592 401	51057 3682	3026 284
TAS	500-200	1798 69	276 18	89 5	624 37	9549 119	772 60
	200-50	1784 150	360 35	64 5	1280 106	21429 1692	2095 288
	50-20	859 36	210 11	15 2	1571 51	22130 1425	1664 110
	20-2	4407 68	751 39	136 4	1673 26	38512 500	5146 150
	Brut	2676 455	328 46	76 12	1880 272	30831 6331	2920 542
	2000-500	5073 456	1436 266	62 3	4592 401	51057 3682	3026 284

Ecart Type (mg.kg⁻¹)

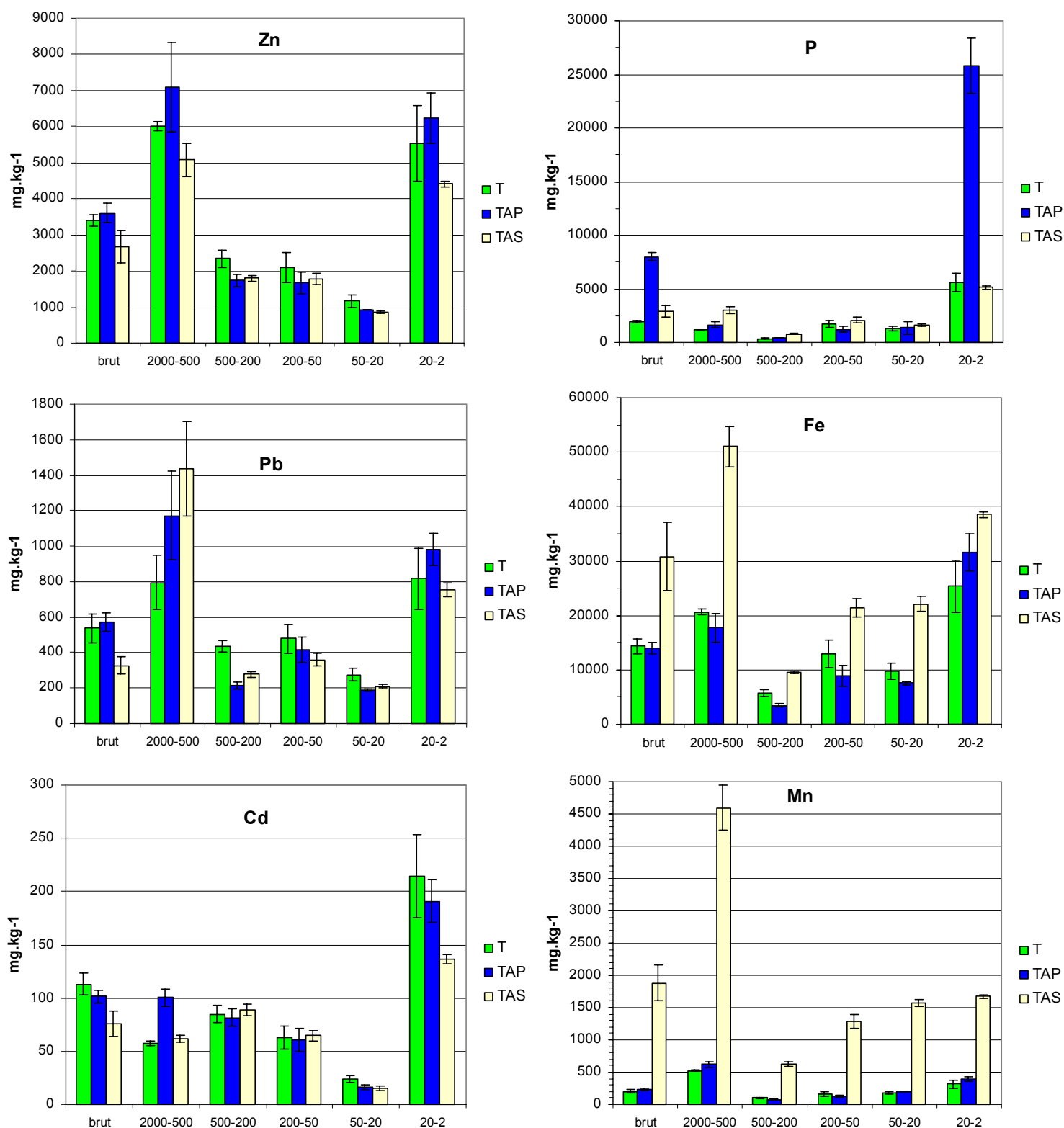


Figure III.2 : Histogrammes de teneurs élémentaires dans les trois substrats bruts et dans leur fractions granulométriques.

Lorsque l'on compare les teneurs en zinc, plomb et cadmium dans les trois substrats bruts, on constate qu'elles sont équivalentes pour T et TAP, mais pas pour TAS. Or, la teneur en métaux dans les trois substrats devrait être quasiment la même, puisque les amendements ne contiennent pas de métaux et entraînent donc une dilution de 3% ou 5 % seulement. Afin de vérifier la validé des résultats obtenus, un bilan entre les teneurs des éléments analysés dans les substrats bruts et les teneurs calculées en sommant les teneurs dans les différentes fractions a été réalisé (Tab. III.3). Dans le cas des substrats T et TAP, on constate que les valeurs pour l'échantillon brut et pour la somme des fractions sont comparables. On peut donc considérer que les analyses effectuées pour ces échantillons sont relativement fiables. Par contre, dans le cas du substrat TAS, l'écart relatif est anormalement élevé pour la plupart des éléments analysés. Il y a certainement eu un problème de représentativité de l'échantillon TAS utilisé pour analyser les teneurs brutes, et de l'échantillon TAS utilisé pour le fractionnement granulométrique.

Tableau III.2 : Comparaison entre les teneurs élémentaires dans les substrats bruts et les teneurs obtenues par la somme des fractions.

Substrat		Teneur (mg.kg ⁻¹)					
		Zn	Pb	Cd	Mn	P	Fe
T	brut	3412	537	113	204	1922	14370
	Σfractions*	3275	542	99	207	1778	12655
	écart relatif (%)	4	1	13	1	8	12
TAP	brut	3604	572	102	240	8002	14036
	Σfractions*	3489	555	106	233	7628	13618
	écart relatif (%)	3	3	4	3	5	3
TAS	brut	2676	328	76	1880	2920	30831
	Σfractions*	2692	537	84	1524	2267	23734
	écart relatif (%)	1	39	10	19	22	23

* pondérées par la masse des fraction

Malgré tout, il ressort que dans les trois substrats, les plus fortes teneurs en zinc et en plomb sont observées dans la fraction grossière 2000-500 µm (5000 à 7000 mg.kg⁻¹ et 800 à 1400 mg.kg⁻¹, respectivement) et dans la fraction fine 20-2 µm (4500 à 6300 mg.kg⁻¹ et 750 à 1000 mg.kg⁻¹, respectivement). Le cadmium est plus concentré dans cette dernière fraction (136 à 214 mg.kg⁻¹). L'enrichissement en métaux dans les fractions fines est un phénomène fréquemment observé dans les sols et sédiments, car généralement ces fractions contiennent les phases minérales possédant les plus grandes capacités de rétention des métaux. Les fractions < 2 µm (qui représentent 7-10 % massique) n'ont pu être analysées, cependant il est très probable qu'elles soient également très riches en métaux. L'enrichissement de la fraction grossière est certainement dû à la présence de

particules polluantes de grosse taille de type scories, comme cela a déjà été observé dans un sédiment proche de celui utilisé pour cette étude (Isaure, 2001).

L'apport d'amendements phosphatés dans le sédiment se traduit par des teneurs en phosphore de 1.5 et 4 fois plus élevées dans les échantillons bruts TAS (sédiment amendé par l'amendement sidérurgique) et TAP (sédiment amendé par l'hydroxylapatite) respectivement. L'observation détaillée des teneurs en phosphore dans les différentes fractions des trois substrats montre que dans le cas de TAP, c'est très majoritairement la fraction 20-2 μm qui a bénéficié de l'apport en phosphore (26000 mg.kg^{-1} contre 5600 mg.kg^{-1} dans T pour cette fraction), ce qui correspond à la granulométrie de l'AP. Pour TAS, il semble que la plupart des fractions aient bénéficié de l'apport de phosphate. Le phosphate contenu dans l'AS (de granulométrie < 50 μm) a donc probablement été redistribué dans les différentes fractions au cours de la maturation. En plus du phosphore, l'AS contient du fer et dans une moindre mesure du manganèse, ce qui se reflète dans les plus fortes teneurs observées pour ces éléments dans TAS par rapport aux deux autres substrats. Après 10 mois de maturation des substrats, on aurait pu s'attendre à une redistribution du zinc, du plomb et du cadmium, dans les fractions granulométriques enrichies en phosphore, fer et manganèse grâce à l'ajout des amendements (surtout pour la fraction 20-2 μm de TAP). Or, les résultats suggèrent que ça n'a pas été le cas, ou que s'il y a eu redistribution, le degré de précision de la méthode (jusqu'à environ 15 % d'incertitude sur certaines mesures) n'a pas permis de détecter ce phénomène.

III.1.2. Analyse minéralogique de quelques fractions

La fraction 2000-500 μm (la plus riche en zinc) et la fraction argileuse (< 2 μm) du sédiment (T) ont été analysées par DRX, cependant ces analyses n'ont pas permis l'identification de phases métallifères (Tab. III.3).

L'analyse de la fraction argileuse du substrat TAP montre la présence d'AP (Fig. III.3).

Tableau III.3 : Analyses minéralogique des fractions granulométriques grossières et fines du sédiment (T).

	2000-500 μm	< 2 μm
Quartz	+++	+++
Calcite	+++	++
Albite	-	+
Mullite	++	-
Microcline	+	+
Hématite	+	-
Smectite	-	+
Chorite	-	+
Kaolinite	-	++
Illite	-	+++

+++ intense ++ moyen + faible - non détecté

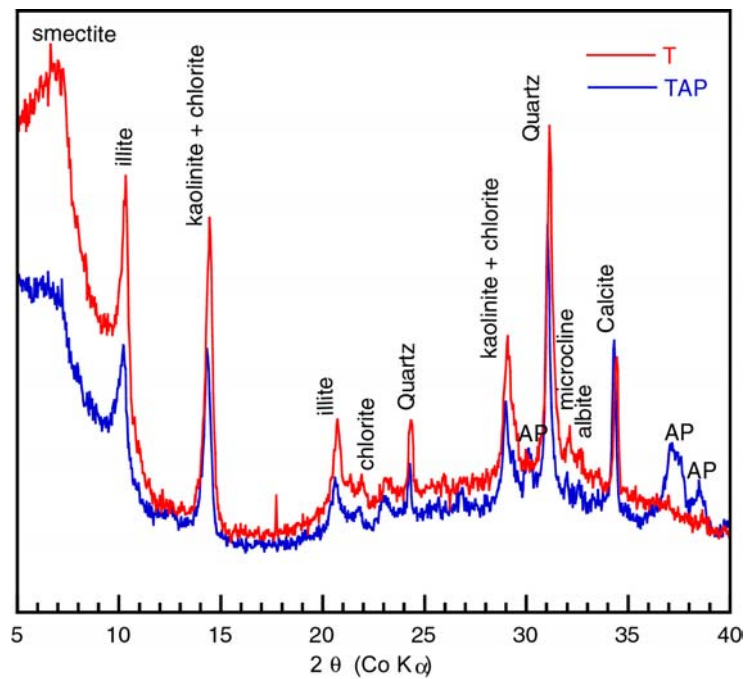


Figure III.3 : Diffractogramme d'une préparation orientée de la fraction argileuse (<2 μm) du sédiment (T) et du sédiment amendé par l'AP (TAP).

III.1.3. Conclusion

Les analyses élémentaires montrent d'une part, que le sédiment est pollué en zinc, plomb et cadmium, et d'autre part que ces métaux se retrouvent dans les fractions grossières et fines pour le zinc et le plomb, et dans la fraction fine pour le cadmium. L'apport d'AP et d'AS dans le sédiment ne semble pas induire une redistribution des métaux dans les fractions granulométriques après 10 mois de maturation des substrats. Enfin, les caractéristiques granulométriques, chimiques, et minéralogiques du sédiment utilisé dans cet étude sont proches de celles d'un sédiment prélevé trois auparavant dans la même zone, qui a été caractérisé par Isaure (2001).

III.2. ETUDE DES COMPOSES DE REFERENCES Zn-AMENDEMENT

L'effet escompté d'une phase stabilisante (ou amendement) est d'induire in situ une modification de la spéciation des métaux afin de réduire leur mobilité et leur biodisponibilité. Des composés de référence zinc-amendement ont été préparés en faisant réagir de l'AP ou de l'AS en suspension avec des solutions de zinc dans différentes conditions expérimentales (voir Chapitre III, paragraphe III.3.2). L'analyse de ces références par spectroscopie EXAFS devrait apporter des éléments nouveaux quant au mode de rétention des amendements utilisés, en particulier pour l'amendement sidérurgique. Les spectres EXAFS de ces composés de référence seront in fine utilisés pour identifier les phases zincifères néoformées par les amendements dans les mésocosmes.

III.2.1. Etude des composés de référence zinc- amendement sidérurgique

III.2.1.1. Caractérisation minéralogique de l'amendement sidérurgique

Avant d'étudier les composés de référence Zn-AS, il est nécessaire d'avoir une idée plus précise de la composition de cet amendement. D'après la composition chimique (voir Chapitre II, paragraphe II.1.3) et les informations du fournisseur, quatre composés sont susceptibles de participer à l'immobilisation des métaux dans l'AS : les phosphates, le fer, le manganèse et la chaux.

Très peu d'études ont été réalisées pour caractériser précisément les phases contenues dans ce type d'amendement (encore appelé scories Thomas). Cela est certainement dû à la complexité de ces scories issues d'un procédé de déphosphoration de l'acier (voir chapitre I, paragraphe I.6.4.1.6). La connaissance des phases constituant l'AS est pourtant nécessaire pour connaître le(s) principe(s) actif(s) de cet amendement.

L'AS utilisé pour cette étude a été analysé par DRX (Fig. III.4).

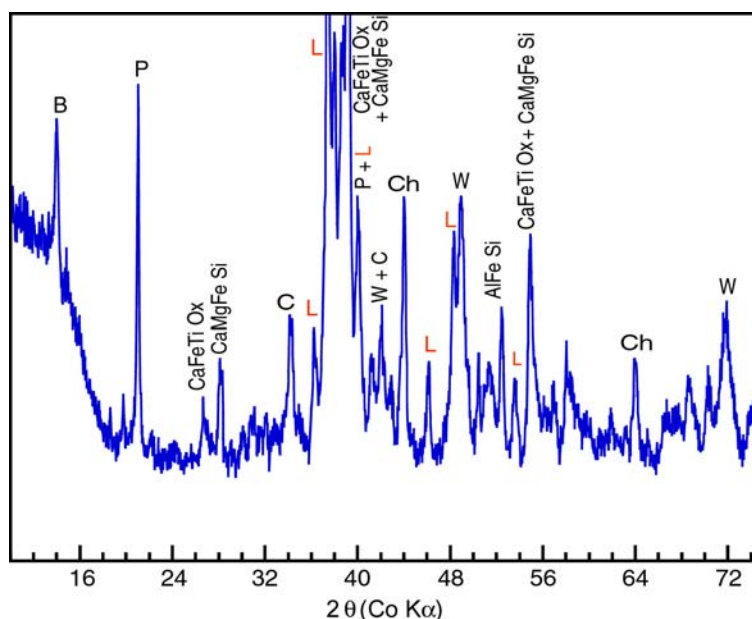


Figure III.4 : Diffractogramme de poudre de l'amendement sidérurgique. L : larnite ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) ; CaFeTi Ox ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8$) ; W : wuestite (FeO) ; P : portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ; C : calcite ; B : béméntite ($\text{Mn}_8\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_{10}$) ; CaMgFeSi ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mg}_{0.4}\text{Si}_{0.4}\text{O}_5$) ; Ch : chaux ($\text{Ca}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$).

La plupart des minéraux identifiés (Fig. III.4) s'apparentent à ceux identifiés dans l'une des rares études de caractérisation réalisée sur l'AS (Spannagel et al., 1997), qui mettait en évidence la présence, entre autre, d'un ferrite de calcium ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) substitué par TiO_2 (et Al_2O_3), de la wuestite, de chaux, et de la larnite contenant du phosphore. D'après la littérature, cet amendement se présente sous forme scories de quelques dizaines de micromètres, constituées d'une paroi rigide riche en fer, et en calcium, et d'alvéoles à structure poreuse riche en calcium, silicium et phosphore (Sinaj et al., 1994). La larnite ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) est probablement la phase minérale qui constitue la partie poreuse des scories.

III.2.1.2. Effet du vieillissement

D'après Sinaj et al. (1994), lorsque les scories Thomas sont introduites dans un sol, la partie poreuse s'altère pour libérer le phosphore, alors que la partie rigide se dégrade plus difficilement. Afin de simuler l'altération des scories qui peut se produire dans les sols et pour voir les espèces minérales de l'AS affectées, 100 g d'AS ont été mis en suspension dans 250 ml d'eau distillé et maintenu sous agitation pendant environ 6 mois. Après prélèvement et lyophilisation de la suspension, l'analyse par DRX (Fig. III.5) de l'AS ainsi vieilli montre que l'intensité relative des raies de la larnite ont très sensiblement diminuée, alors que celle des raies de la wuestite et des minéraux contenant du fer n'ont peu ou pas changées par rapport au diffractogramme de l'AS non vieilli. Le pH de la suspension très basique (pH 10-11) à cause de la présence de chaux dans l'amendement a certainement inhibé la dissolution des constituants riches en fer. A l'inverse, les raies de la calcite et

de la portlandite sont plus intenses et la dissolution de la chaux ($\text{Ca}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$) a semble t-il donnée lieu à la formation d'un hydroxyde calcium-manganèse $\text{Ca}_3[\text{Mn}(\text{OH})_6]_2$.

Ces résultats montrent que la larnite est une phase minérale relativement soluble par rapport aux minéraux riches en fer, qui constituent certainement les parois des scories. Ainsi, il apparaît que la libération de phosphates s'effectue plus facilement que la libération de fer.

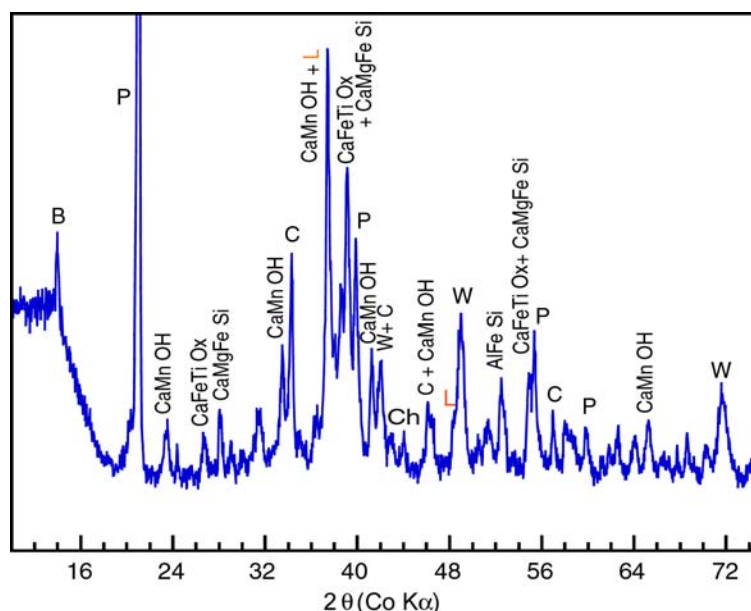


Figure III.5 : Diffractogramme de poudre de l'AS vieilli 6 mois dans l'eau. On notera la faible intensité du signal de la larnite par rapport au diffractogramme de l'AS non vieilli. L : larnite ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) ; CaFeTi Ox ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8$) ; W : wuestite (FeO) ; P : portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ; C : calcite ; B : bémentite ($\text{Mn}_6\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_{10}$) ; CaMgFeSi ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mg}_{0.4}\text{Si}_{0.4}\text{O}_5$) ; CaMnOH ($\text{Ca}_3[\text{Mn}(\text{OH})_6]_2$) ; Ch : chaux ($\text{Ca}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$).

III.2.1.3. Analyse EXAFS

Les spectres EXAFS des cinq références Zn-AS (voir liste des échantillons chapitre II, Tab. II.3) ont été enregistrés (Fig. III.6) sur la ligne de lumière FAME de l'ESRF (Grenoble). Les spectres ont d'abord été comparés à une base de données de spectres EXAFS de minéraux zincifères qui contiennent les éléments chimiques présents dans l'AS (des références de zinc adsorbé et substitué dans des oxyhydroxydes de fer et de manganèse, des phosphates zincifères, des silicates et phyllosilicates zincifères, voir annexe). L'AS pouvant former potentiellement des mélanges d'espèces zincifères, les spectres ont ensuite été simulés par combinaisons linéaires de spectres EXAFS de la base de données.

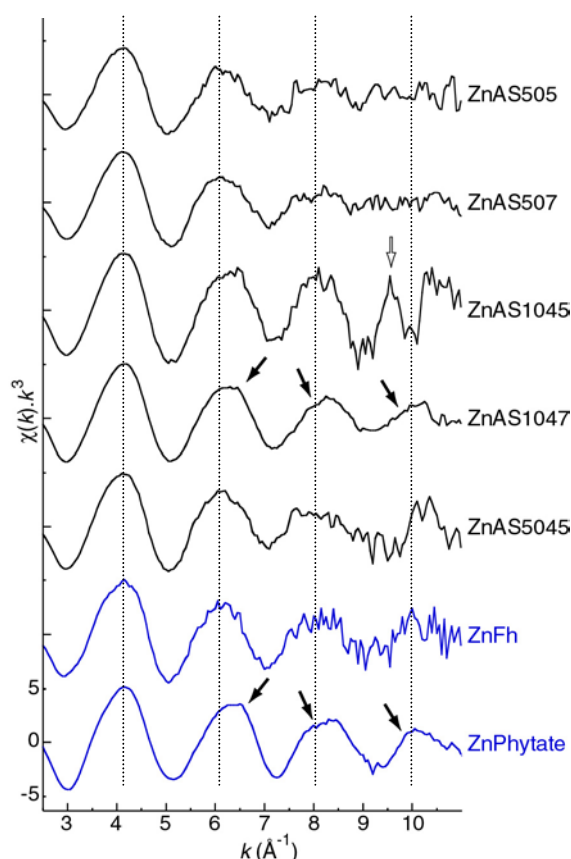


Figure III.6 : Spectre EXAFS au seuil K du zinc des composés de références zinc-amendement sidérurgique, ainsi que les spectres de la ferrihydrite-Zn (ZnFh) et du phytate de zinc (ZnPhytate), un phosphate de zinc.

III.2.1.3.1. Résultats et discussion

Pour un rapport massique Zn / AS donné, la forme des spectres EXAFS varie selon le pH. Ce phénomène est particulièrement marqué pour les spectres ZnAS1045 et ZnAS1047. La nature des phases zincifères formées en présence d'AS dépend donc du pH, ce qui n'est pas surprenant puisque ce paramètre détermine la mise en solution des constituants de l'AS et la formation de nouvelles phases. On observe également, des spectres différents en fonction du rapport massique Zn/AS (Fig. III.6) pour un pH donné, ce qui montre que la nature chimique des phases zincifères formées par l'AS dépend également de la quantité de zinc en solution.

Parmi les minéraux contenus dans la base de données, les spectres EXAFS de la ferrihydrite-Zn (ZnFh) et celui du phytate de zinc, un phosphate de zinc, sont ceux qui se rapprochent le plus des spectres EXAFS des références Zn-AS (Fig. III.6). Le spectre ZnAS5045 est plus proche de celui de la ferrihydrite-Zn (Fig. III.7), alors que le spectre de ZnAS1047 est plus proche de celui de ZnPhytate (Fig. III.8).

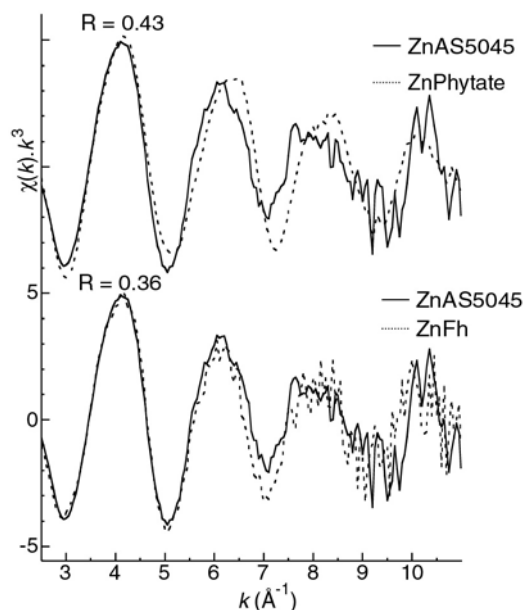


Figure III.7 : Comparaison du spectre EXAFS ZnAS5045 avec le phytate de zinc (ZnPhytate) et avec la ferrihydrite-Zn (ZnFh). Le meilleur accord est obtenu pour cette dernière phase.

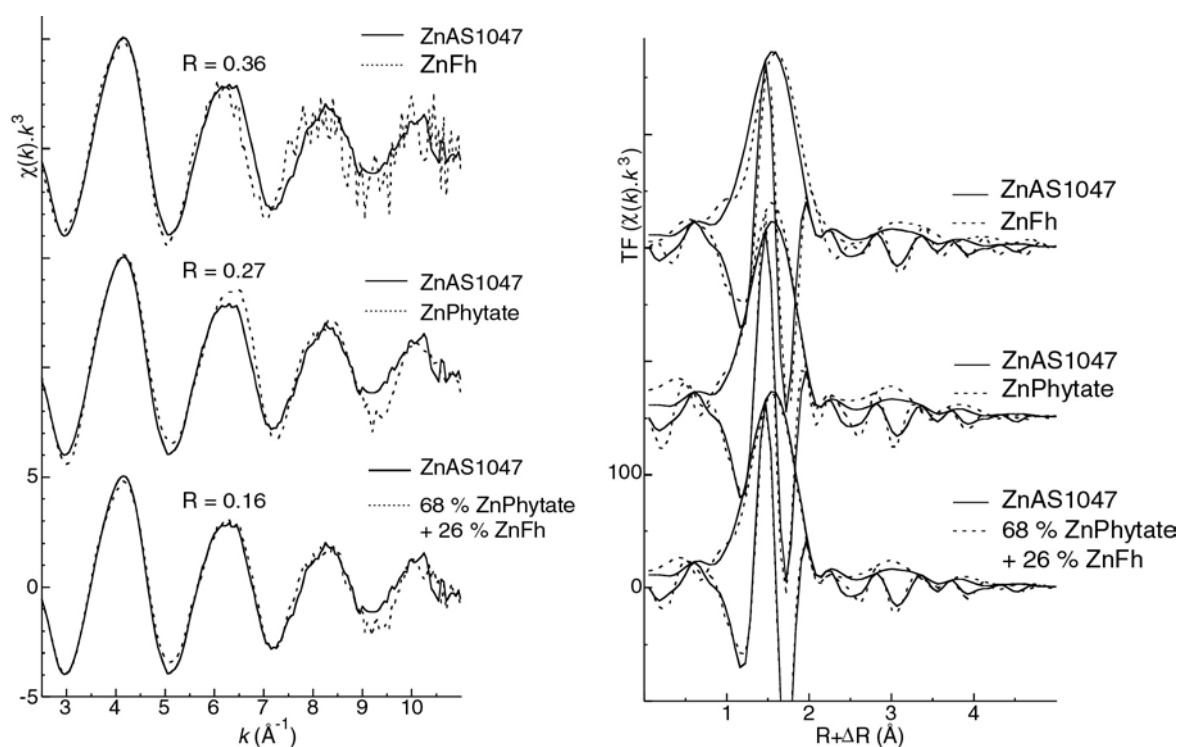


Figure III.8 : Comparaison et simulation à 2 composés du spectre EXAFS ZnAS1047 et de sa transformée de Fourier.

Pour ZnAP1047, la plupart des oscillations sont en phases et on retrouve le caractère légèrement asymétrique des trois dernières oscillations (voir les flèches sur la Fig. III.6), mais la seconde oscillation est assez mal reproduite (Fig. III.8). Le spectre est très bien simulé par une combinaison de 68 % ZnPhytate + 26 % ZnFh. (Fig. III.8). Le phytate de zinc (myo-inositol

hexaphosphate) est un composé organique qui se forme dans la vacuole des cellules racinaires de certaines espèces végétales (Van Steveninck et al., 1987). La présence de ce composé est improbable dans l'échantillon ZnAS1047. Cependant, la ressemblance entre ce spectre et celui du phytate de zinc, traduit une similitude de l'environnement chimique du zinc dans les deux composés. La structure cristallographique du phytate de zinc n'est pas connue, cependant une analyse EXAFS par simulation des couches atomique a montré que la première couche atomique du zinc se trouve dans un environnement tétraédrique (4 atomes d'O à environ 1.98 Å). La seconde sphère de coordination a été simulée par 1.5 \pm 0.5 atomes de phosphore entre 3.1 et 3.6 Å (Sarret et al., 2001). Le phase contenu dans la référence ZnAS1047 s'apparenterait donc à un phosphate de zinc peu cristallisé.

Il est intéressant de noter que la proportion de phosphate zincifère dans ZnAS1047 est 2 à 3 fois supérieure à celle de la ferrihydrite-Zn. Or, cette référence Zn-AS a été préparée à pH = 7, et d'après l'altération des scories observée par DRX, on peut penser que pour un pH plus acide, une proportion de fer en solution plus importante pourrait favoriser la formation de ferrihydrite-Zn. Malheureusement, il n'a pas été possible de simuler de façon satisfaisante la référence ZnAS1045, et cela ne reste qu'une hypothèse.

Pour ZnAS505 et ZnAS507 la faible amplitude des deux dernières oscillations traduit la faible cristallinité des phases formées. Les spectres sont en outre bruités car la fluorescence du zinc est fortement parasitée par celle du fer ($Zn/Fe = 0.07$). Le spectre EXAFS de la ferrihydrite-Zn est celui qui se rapproche le plus des spectres de ZnAS505 et ZnAS507 (Fig. III.6). Toutefois, les différences observées entre ces spectres et le spectre de la ferrihydrite-Zn sur les deux dernières oscillations ne permettent pas d'affirmer avec certitude la présence de ferrihydrite-Zn dans ces échantillons.

Le spectre de ZnAS1045 possède un pic très marqué à environ 9.5 \AA^{-1} (voir flèche Fig. III.6), qui n'est présent dans aucun autre spectre parmi les références ZnAS. Cette particularité n'a pas permis de simuler ce spectre de façon satisfaisante, même en simulant à 3 et 4 composants. Cela met en évidence l'existence d'au moins une phase zincifère dans l'échantillon ZnAS1045 qui n'est pas référencée dans notre base de données.

III.2.1.3.2. Conclusion

La complexité de la composition de l'AS est reflétée par l'analyse des spectres EXAFS des références Zn-AS, qui montre que les phases zincifères formées dépendent du pH et de la quantité de zinc en solution. La difficulté rencontrée dans la simulation des spectres expérimentaux par combinaison linéaire indique que d'autres minéraux non référencés dans la base de données de spectres EXAFS de références, se sont certainement formés. Cependant, pour certaines des références préparées, la formation de ferrihydrite-Zn et d'un phosphate zincifère peu cristallisé, non formellement déterminé, a pu être mise en évidence. La chaux et le manganèse contenus dans l'amendement étaient potentiellement impliqués dans la rétention du zinc. Cette étude montre qu'*a priori* la formation d'association zinc-oxydes de manganèse ne s'est pas produite dans nos conditions

expérimentales. La solution de zinc a été injectée lorsque le pH a été stabilisé (à pH 5 ou 7), par conséquent cette étude n'a pas permis de voir l'effet de la chaux sur la spéciation du zinc.

III.2.2. Etude des composés de référence Zn-hydroxylapatite

Les mécanismes de fixation du plomb par l'AP sont abondamment documentés dans la littérature (voir chapitre I, paragraphe I.6.4.1.5) et les expériences réalisées en laboratoire et en milieu naturel montrent que cette phase stabilisante induit la formation d'hydroxypyromorphite ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), un phosphate de plomb peu soluble, par un mécanisme de dissolution de l'AP / précipitation. L'AP permet également de réduire la mobilité du zinc en conditions expérimentales. Les mécanismes qui conduisent à son immobilisation restent toutefois mal compris. Les études réalisées sur le sujet montrent que le piégeage du zinc peut être imputé à son adsorption à la surface de l'AP (Xu et Schwartz, 1994; Peaudecerf, 2002) et à la formation de phases secondaires, telles que l'hopéite ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Fuierer et al., 1994; Lusvardi et al., 2002), la libethenite zincifère ($\text{Zn}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$) (Misra et Bowen, 1981), et la scholzite ($\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Lusvardi et al., 2002), suite à la dissolution partielle de l'AP. La part de l'adsorption et de la néoformation d'espèces zincifères varie certainement selon le pH (Valsami-Jones et al., 1998), la concentration en zinc (Fuierer et al., 1994), et la nature de l'AP utilisée (Lusvardi et al., 2002).

III.2.2.1. Analyse EXAFS

Les spectres des composés de référence ont été comparés aux phosphates zincifères présents dans notre base de données (Fig. III.9).

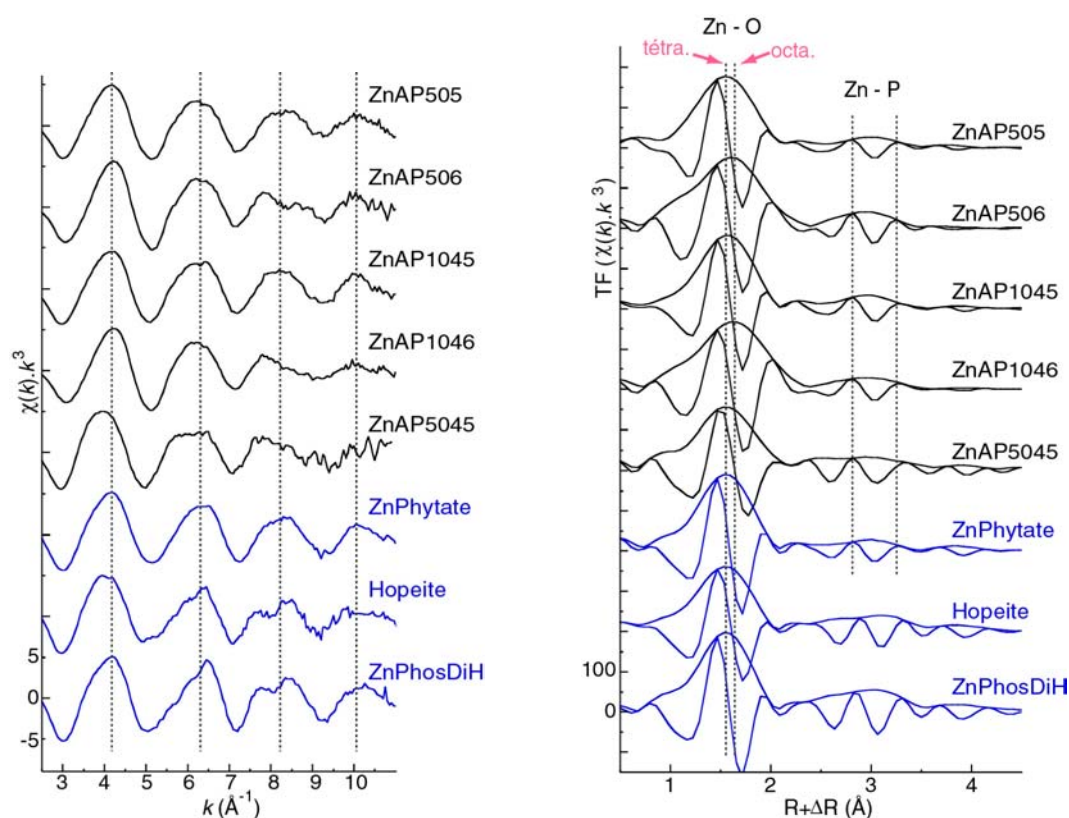


Fig. III.9 : Spectre EXAFS au seuil K du zinc et transformées de Fourier des composés de références zinc-hydroxylapatite, ainsi que de divers phosphates de zinc.

III.2.2.1.1. Résultats et discussion

En comparant les spectres des références Zn-AP, on s'aperçoit que les spectres de ZnAP505 et ZnAP1045 sont presque identiques entre eux, de même pour ZnAP506 et ZnAP1046 (Fig. III.9 et Fig. III.10). Cela traduit l'existence de deux modes de rétention du zinc différents à pH 5 et à pH 6, dans la gamme de concentration en zinc de 0.3 à 5 mg.l⁻¹. Le spectre de ZnAP5045 (26 mg.l⁻¹) ne ressemble ni aux spectres des références Zn-AP, ni aux spectres des phosphates zincifères de notre base de données.

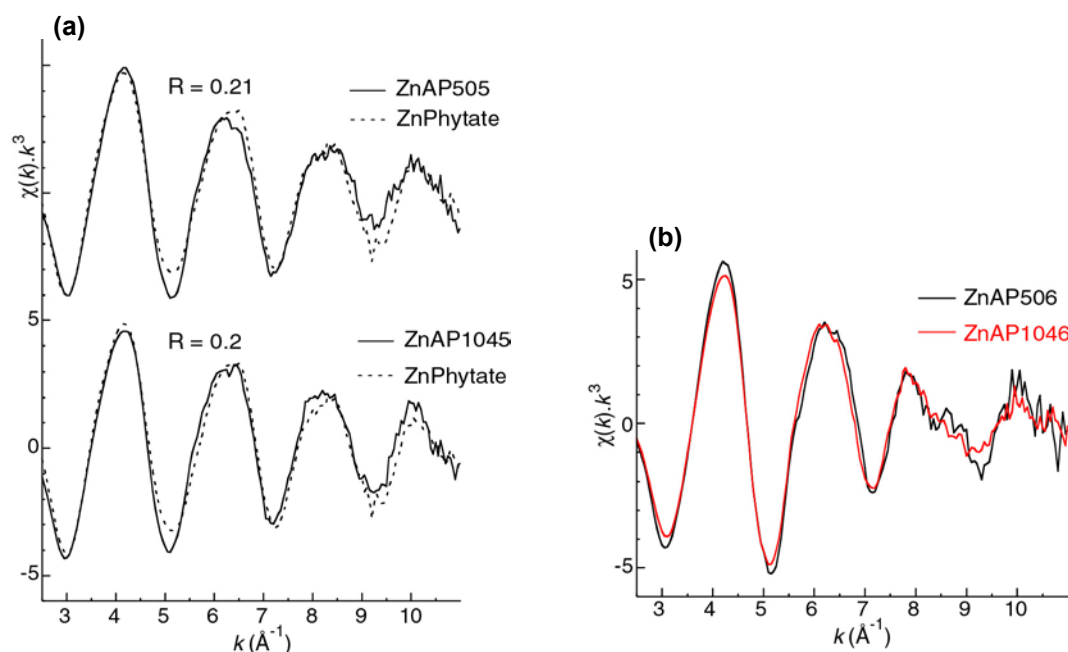


Figure III.10 : Comparaison des spectres EXAFS ZnAP505 et ZnAP1045 avec le phytate de zinc (a) ; comparaison des spectres EXAFS ZnAP506 et ZnAP1046 entre eux (b).

Le piégeage du zinc peut se faire soit par adsorption du zinc par les groupements phosphates ($\equiv \text{PO}^-$), qui pour la gamme de pH étudiée sont les principaux sites d'adsorption des cations (Xu et Schwartz, 1994; Peaudecerf, 2002), soit par dissolution de l'AP suivie de la précipitation de phosphates zincifères.

Les spectres ZnAP505 et ZnAP1045 s'apparentent au spectre du phytate de zinc. En comparant les TF de ces échantillons avec la TF du phytate de zinc, on constate que le premier pic des voisins oxygène se trouve à la même position, ce qui montre que pour ces références Zn-AP, le zinc est plutôt dans un environnement tétraédrique. On note également que la seconde couche atomique des TF de ZnAP505 et ZnAP1045 est similaire à celle du phytate de zinc, mettant en évidence la présence de voisins phosphore dans ces échantillons (Fig. III.9). Ces ressemblances suggèrent la formation d'un phosphate de zinc peu cristallisé par dissolution-précipitation dans les échantillons ZnAP505 et ZnAP1045, mais la complexation du zinc par les groupements phosphates de l'AP ne peut être totalement exclue. L'analyse par DRX de ZnAP5045 (26 mg.l⁻¹ de zinc) a mis en évidence la formation de scholzite ($\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Fig. III.11), qui n'a pas été identifiée par EXAFS faute du spectre de référence de ce minéral dans la base de données. La formation de la scholzite grâce à l'apport d'AP est rapportée par l'étude de Lusvardi *et al.* (2002), qui a été réalisée à

pH 4.6 pour une concentration en zinc de 650 mg.l^{-1} (pH 5 et 26 mg.l^{-1} dans notre cas). Les auteurs ont également identifié l'hopéite, minéral qui n'a pas été identifié dans notre cas. D'après l'analyse de leurs échantillons par DRX, ils ont montré que l'hopéite évoluait assez rapidement (17 h) vers la scholzite lorsque l'AP était suffisamment dissoute, le milieu étant alors sursaturé en Ca^{2+} par rapport au produit de solubilité de la scholzite. La présence de scholzite dans notre expérience (après 48h) est cohérente avec ces données. L'identification de ce phosphate de zinc néoformé dans l'échantillon ZnAP5045 est la preuve qu'à pH 5, grâce à la dissolution de l'AP, le milieu est suffisamment concentré en HPO_4^{2-} et en Ca^{2+} pour permettre la précipitation de phosphates zincifères. Pour les deux autres références Zn-AP préparées à pH 5, c'est à dire ZnAP505 et ZnAP1045, il est possible que la concentration en zinc soient en sous-saturation par rapport à l'hopéite et à la scholzite, et qu'une autre phase ait pu précipiter, comme semble le suggérer la similitude de l'environnement chimique du zinc dans ces échantillons et dans le phytate de zinc (un phosphate de zinc organique) ; la présence de ce composé est improbable dans les composés de références Zn-AP (voir paragraphe III.2.1.3.1). Ainsi, pour les échantillons préparés à pH 5, plusieurs éléments laissent penser que la néoformation de phosphates zincifères suite à la dissolution partielle de l'AP est le mécanisme de piégeage du zinc dominant, et que l'adsorption du zinc par les groupements phosphates de l'AP est moindre.

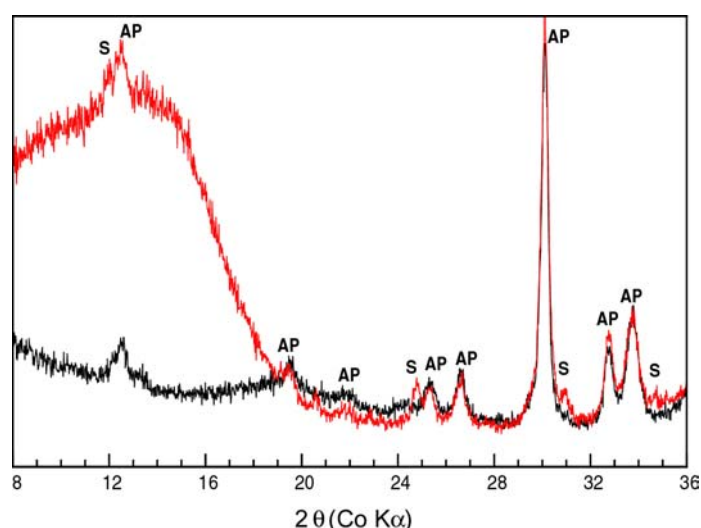


Figure III.11 : Diffractogrammes de l'AP (en noir) et de la référence ZnAP5045 (en rouge), qui met en évidence la formation de scholzite (S).

Les spectres de ZnAP506 et ZnAP1046, échantillons préparés à pH 6, sont différents des spectres des phosphates zincifères de notre base de données. La simulation des ces spectres par une combinaison linéaire des spectres des phosphates zincifères et de ZnAP5045 (le spectre EXAFS de la scholzite, en supposant que seul ce composé zincifère s'est formé dans cet échantillon) n'a rien donné. Lorsque l'on observe les TF de ZnAP506 et ZnAP1046, on constate le pic de la première couche d'oxygène est décalée vers la droite par rapport celui de la première couche des références préparées à pH 5 (Fig. III.9), ce qui traduit un environnement du zinc plutôt octaédrique dans ces échantillons. Pour la seconde couche atomique, la forme de la partie imaginaire de la TF et sa position par rapport à la partie réelle indiquent la présence de voisins phosphore (Sarret et al., 2001).

La coordination octaédrique du zinc pourrait s'expliquer par une proportion plus importante du zinc adsorbé par rapport au zinc précipité sous forme de phosphate zincifère. En outre, à pH 6 l'AP est moins dissoute qu'à pH 5 (Valsami-Jones et al., 1998), ce qui favoriserait *a priori* l'adsorption. En supposant que l'adsorption soit le mécanisme dominant dans ZnAP506 et ZnAP1046, la présence de second voisin phosphore indiquerait que le zinc formerait des complexes de sphères interne avec les groupements phosphates présents à la surface de l'AP, et non pas avec les groupements calcium, ce qui est en accord avec les expériences d'adsorption réalisées sur l'AP (Xu et Schwartz, 1994; Peaudecerf, 2002). Toutefois, la néoformation d'un phosphate zincifère différents de ceux formés à pH 5 ne peut être exclue. Nos résultats ne permettent donc pas d'établir clairement le mode de piégeage du zinc privilégié dans ces échantillons.

III.2.2.1.2. Conclusion

La distinction entre l'adsorption et la précipitation reste difficile à établir. Malgré tout, cette étude montre que la nature des phases zincifères formées par l'AP dépend principalement du pH et dans une moindre mesure de la teneur en zinc. En milieu légèrement acide (pH 5) et peu concentré en zinc, un phosphate de zinc peu cristallisé s'est probablement formé. Lorsque l'activité du zinc est plus importante, la scholzite a précipité. La (ou les) phase formée à pH 6 n'a pu être identifiée, il est possible qu'à ce pH l'adsorption du zinc par formation de complexes de sphères interne avec les groupements phosphates soit favorisée, l'autre possibilité étant que le composé formé à ce pH ne soit pas référencé dans notre base de données de spectre EXAFS.

Pour favoriser plus nettement les phénomènes d'adsorption, le protocole appliqué aurait dû être un peu modifié : l'expérience pourrait être réalisée à plus haut pH (7), avec injection de la solution de zinc dans le réacteur immédiatement après que le pH ait atteint la valeur souhaitée, et non pas après 12 h, pour d'éviter la dissolution partielle de l'AP.

III.2.3. Conclusion sur l'étude des composés de références zinc-amendement

Le mélange d'AS et de solutions de zinc a conduit à la formation d'un phosphate de zinc peu cristallisé, non formellement déterminé, et de ferrihydrite-Zn. A notre connaissance, c'est la première fois que des phases zincifères formées à partir de l'AS ont été mises en évidence. Les phases secondaires formées avec l'AP qui ont pu être identifiées sont la scholzite et probablement un phosphate de zinc peu cristallisé, proche de celui identifié pour l'AS. La nature des phases zincifères formées avec l'AP et l'AS et les mécanismes de rétention mis en jeu dépendent du pH et de la concentration en zinc. Le pH du sol ou du sédiment contaminé dans lequel seront introduits ces amendements conditionnera certainement leur efficacité à réduire la mobilité des métaux.

L'approche utilisée n'a pas permis l'identification de tous les composés zincifères formés par les amendements. L'utilisation d'un faisceau X résolu sur quelques micromètres pour faire de la μ DRX pourrait permettre l'identification d'autres phases formées par les amendements, si ces phases sont de taille micrométrique et bien cristallisées.

Un autre objectif de ce travail sur les références Zn-amendements était également de compléter notre base de données des spectres EXAFS de référence, afin de permettre l'identification des phases zincifères formées par les amendements dans les sédiments traités. Les deux amendements utilisés dans cette étude induisent la formation d'un phosphate de zinc peu cristallisé et comme nous le verrons dans le chapitre qui va suivre, ce composé a effectivement été mis en évidence dans les mésocosmes.

Chapitre IV : Identification et quantification des phases zincifères dans les mésocosmes

IV. Chapitre IV : Identification et quantification des phases zincifères dans les mésocosmes

*Ce chapitre concerne l'étude des changements de spéciation du zinc induits par la phytostabilisation après deux ans d'expérience, et fait l'objet d'un article intitulé « The effect of phytostabilization on Zn speciation in a dredged contaminated sediment using scanning electron microscopy, X-ray fluorescence, EXAFS spectroscopy and principal components analysis », qui a été soumis pour la publication dans *Geochimica and Cosmochimica Acta* en mai 2004. Cette partie constitue un résumé étendu de l'article. .*

Afin de mettre en évidence les changements de spéciation du zinc après deux ans de traitement, les mésocosmes ont été démontés, et des échantillons de chaque type de substrat, non-végétalisé (T, TAP et TAS) et végétalisé (TAT, APAT, ASAT, TFR, APFR et ASFR ; voir dénomination générale des échantillons chapitre II, Tab.II.2), ont été prélevés. Une partie de ces échantillons a été conditionnée en lames minces en vue de l'identification des phases zincifères à l'échelle du micromètre à l'aide de techniques de micro-analyse (MEB-EDS, μ XSRF et μ EXAFS), l'autre partie a été broyée et pressée sous forme de pastilles en vue de la quantification des phases zincifères par EXAFS sur poudre.

IV.1. Identification des phases zincifères

Une des limitations de la spectroscopie EXAFS classique est sa faible sensibilité aux phases minoritaires. Or, l'identification de toutes les phases zincifères présentes dans les différents substrats était nécessaire pour garantir une évaluation optimale des effets de la phytostabilisation sur la spéciation du zinc. Pour cela, des techniques de micro-analyse, en particulier le μ EXAFS, ont été employées en amont de la spectroscopie EXAFS sur poudre.

IV.1.1. Analyse des lames minces par MEB-EDS

La localisation des associations géochimiques riches en zinc a été effectuée sur l'ensemble des lames minces grâce à un MEB-EDS environnemental. Ce travail a été facilité par l'utilisation d'un logiciel de repérage automatique nommé « Gunshot », qui réalise une analyse X automatique de toute la surface de la lame en se basant sur le traitement de l'image obtenue en électrons rétrodiffusés. En procédant de la sorte, 32 associations géochimiques zincifères ont été localisées sur l'ensemble des échantillons (voir exemple Fig. IV.1).

IV.1.2. Analyse des lames minces par μ SXRF et μ EXAFS

Chacune des 32 associations géochimiques identifiées par MEB-EDS ont ensuite été re-localisées par μ -SXRF, et analysées par μ EXAFS. La focalisation du faisceau X sur quelques dizaines de μm^2 augmente la probabilité d'isoler le signal de phases pures. Dans notre cas, la sphalérite (ZnS) (Fig. IV.1), la gahnite (ZnAl_2O_4), et un phyllosilicate fortement substitué en zinc (une kérolite (argile TOT) de formule $\text{Si}_4(\text{Mg}_{0.9}\text{Zn}_{2.1})\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) ont pu être identifiés sans ambiguïté. Toutefois, même à cette échelle des mélanges d'espèces subsistent, et pour déterminer leur nombre et les identifier, une analyse en composantes principales des spectres μ EXAFS a été réalisée.

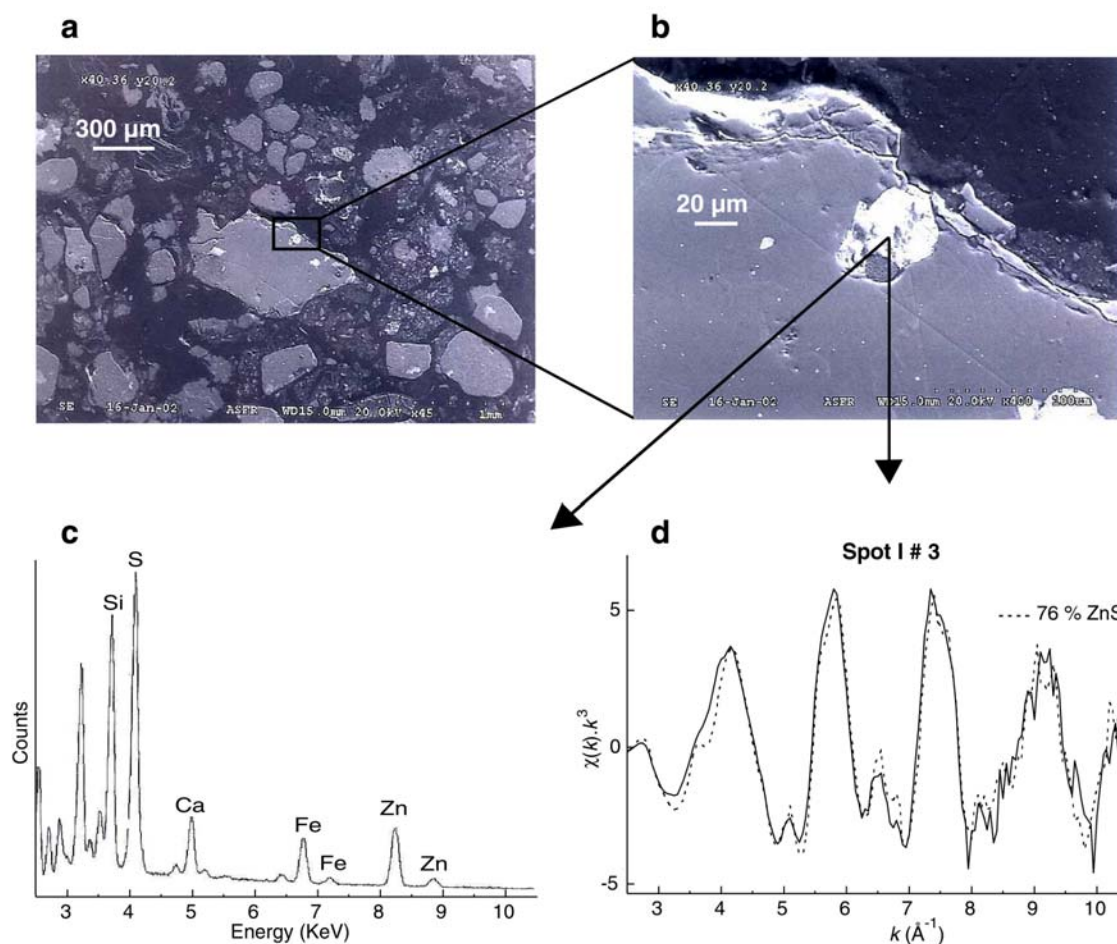


Figure IV.1 : (a et b) micrographies obtenues en électrons secondaires ; (c) spectre EDS d'une association géochimique zincifère (échantillon ASFR). (d) Le spectre μ EXAFS au seuil K du zinc de cette association (trait plein) a été simulé par 76 % of ZnS (pointillés) ; le pourcentage très différent de 100 % est dû au phénomène de « self-absorption ».

IV.1.3. Traitement des spectres μ EXAFS par analyse en composantes principales

L'analyse en composante principale (ACP) fournit en premier lieu une estimation du nombre de composantes principales qui décrivent le système, et qui correspondent idéalement au nombre d'espèces chimiques présentes dans l'ensemble d'échantillons. Dans notre cas, 10 composantes permettaient de décrire les 32 spectres μ EXAFS. En second lieu, l'ACP permet d'identifier ces espèces chimiques par reconstruction de spectres EXAFS de composés de référence à l'aide des

composantes principales. Cette opération est appelée « target transformation » (Fig. IV.2). Cette étape nécessite une base de données de spectres de références aussi exhaustive que possible (**voir annexe**) afin que les composés présents dans le sol y soient répertoriés. L'étape de reconstruction a permis d'identifier, en plus des minéraux directement identifiés par μ EXAFS, une association zinc-phosphate (référence ZnAP1045, voir chapitre III), de l'hydrotalcite zincifère ($\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot (\text{CO}_3)_{0.5}$), de la ferrihydrite zincifère, de l'hopeite ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), de la goethite zincifère ($\alpha[\text{Fe,Zn}]\text{OOH}$), de la franklinite (ZnFe_2O_4), et un phyllosilicate faiblement substitué (une kérolite zincifère de formule $\text{Si}_4(\text{Mg}_{2.7}\text{Zn}_{0.03})\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

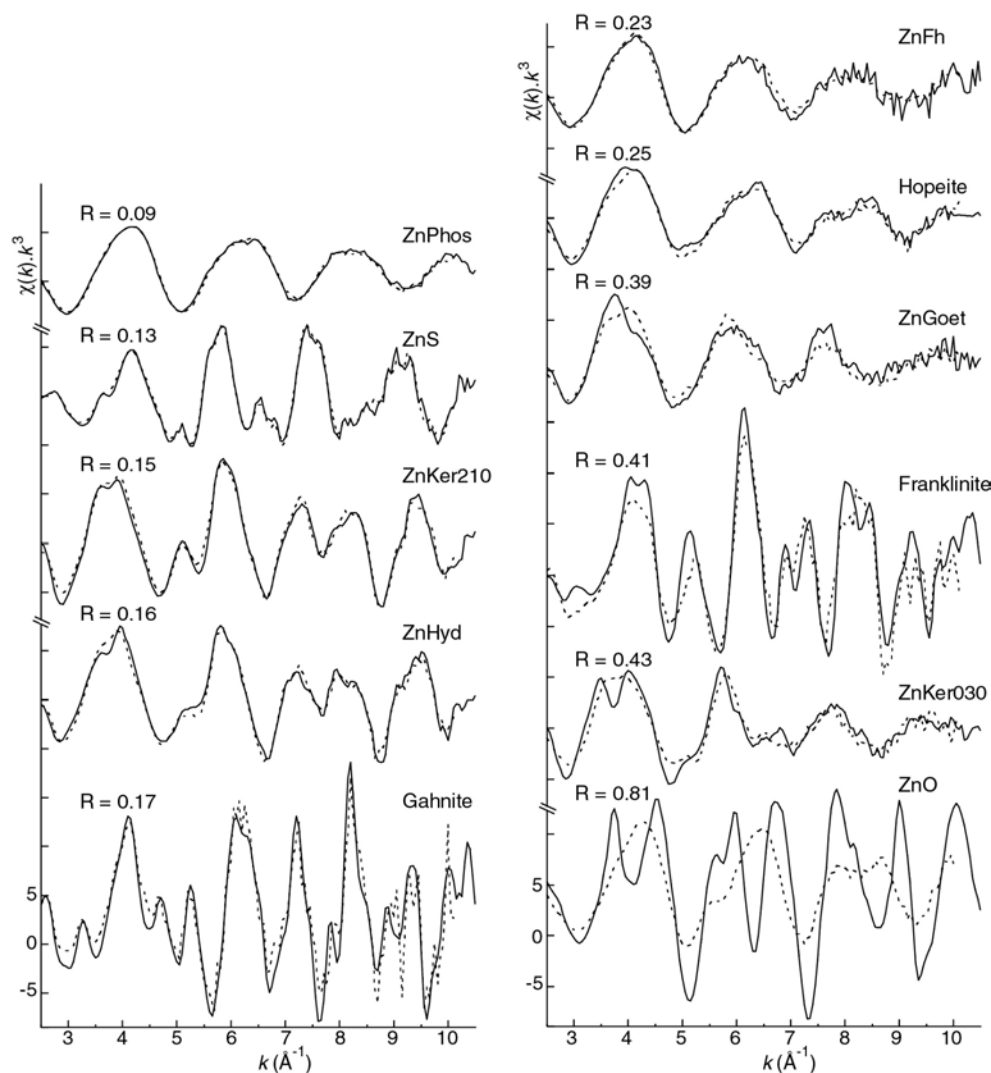


Figure IV.2 : Simulations de spectre EXAFS de minéraux zincifères de référence par combinaison linéaire des 10 composantes principales ; les références testées sont : un phosphate zincifère (ZnAP1045), la sphalerite (ZnS), un phyllosilicate fortement substitué en zinc (une kérolite zincifère de formule $\text{Si}_4(\text{Mg}_{0.9}\text{Zn}_{2.1})\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, notée ZnKer210), de l'hydrotalcite zincifère ($\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot (\text{CO}_3)_{0.5}$, notée ZnHyd), de la gahnite (ZnAl_2O_4), de la ferrihydrite zincifère (notée ZnFh), l'hopeite ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), de la goethite zincifère ($\alpha[\text{Fe,Zn}]\text{OOH}$, notée ZnGoet), de la franklinite (ZnFe_2O_4), un phyllosilicate faiblement substitué (une kérolite zincifère de formule $\text{Si}_4(\text{Mg}_{2.7}\text{Zn}_{0.03})\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, notée ZnKer030), et la zincite (ZnO). Les spectres EXAFS des références sont représentés en trait plein et les spectres simulés en pointillés.

Pour vérifier l'occurrence de ces minéraux dans nos échantillons, chacun des 32 spectres μ EXAFS ont alors été simulés par combinaison linéaire des minéraux zincifères identifiés par ACP. Ainsi, il ressort que parmi ces espèces certaines d'entre elles ne sont *a priori* pas présentes dans nos échantillons ; il s'agit de l'hopeite, de la goethite zincifère, et du phyllosilicate faiblement substitué en zinc.

In fine, l'approche utilisée a permis d'identifier sans ambiguïté, à l'échelle micrométrique, 7 minéraux zincifères : la sphalérite, la gahnite et la franklinite, qui sont des phases minérales primaires certainement d'origine anthropique, ainsi qu'une association zinc-phosphate, de la ferrihydrite zincifère, de l'hydrotalcite zincifère, et un phyllosilicate fortement substitué en zinc, qui sont probablement des phases néoformées.

IV.2. Quantification des phases zincifères

La représentativité de ces phases zincifères au niveau macroscopique dans chacun des mésocosmes a pu être déterminée grâce à l'acquisition de spectres EXAFS sur poudre des 9 échantillons bruts (T, TAP, TAS, TAT ...etc) et à leur simulation par combinaison linéaire des espèces zincifères précédemment identifiées.

La figure ci-dessous montre un exemple de la simulation du spectre EXAFS du sédiment non-traité (échantillon T). Ce spectre est simulé de façon satisfaisante par environ 50 % de sphalérite + 40% de ferrihydrite + 15 % de phyllosilicate / hydrotalcite zincifère.

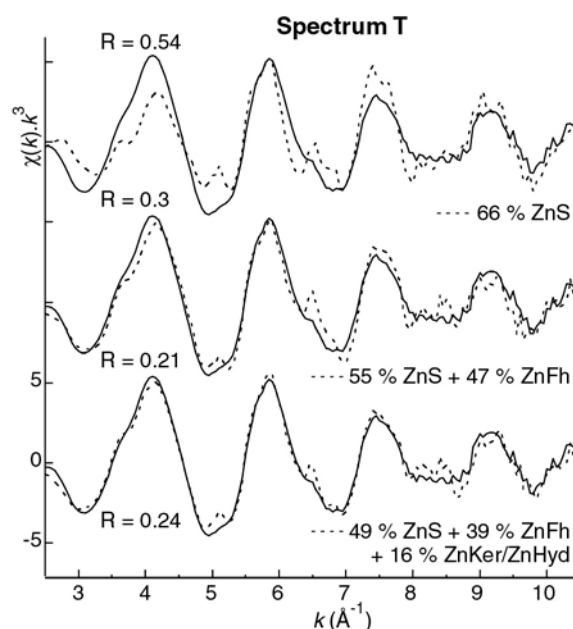


Figure IV.3 : Exemple de simulation du spectre EXAFS au seuil K du zinc du sédiment brut (échantillon T) à l'aide de 1, 2 et 3 références.

Les résultats montrent que la gahnite est la franklinite, qui ont été identifiées à l'échelle du micromètre, ne sont pas contenues en quantité significatives dans les échantillons bruts. Les

différents traitements ont induit des modifications significatives de la spéciation moyenne du zinc par rapport au sédiment non traité (Fig. IV.4). Dans les mésocosmes amendés et non-végétalisés (TAP et TAS), une partie de la sphalérite, phase initialement majoritaire, a été éliminée au profit d'une association zinc-phosphate. Dans les mésocosmes végétalisés (par *Agrostis tenuis* ou par *Festuca rubra*), avec ou sans amendement, les modifications sont spectaculaires. En effet, la sphalérite a été presque totalement oxydée et le zinc libéré a été redistribué dans une association zinc-phosphate, et dans une moindre mesure, dans un phyllosilicate et / ou hydrotalcite zincifère.

L'effet des amendements et des plantes, ainsi que la stabilité thermodynamique des phases zincifères néoformées lors du traitement, sont discutés dans l'article.

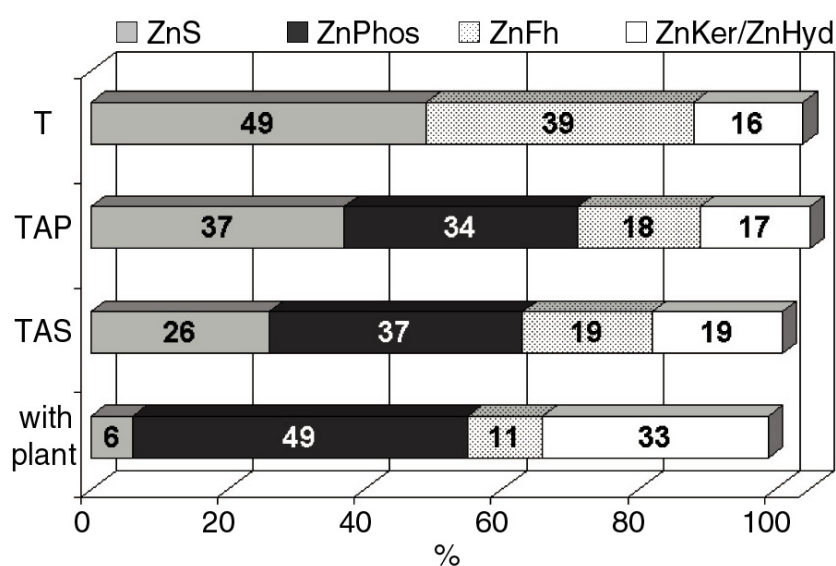


Figure IV.4 : Proportions des espèces zincifères dans l'ensemble des échantillons déterminées par simulation des spectres EXAFS expérimentaux. La précision sur une espèce donnée est d'environ 10 % (par rapport à la quantité totale de zinc).

Soumis dans *Geochimica and Cosmochimica Acta* en mai 2004

**The effect of phytostabilization on Zn speciation in a dredged contaminated sediment
using scanning electron microscopy, X-ray fluorescence, EXAFS spectroscopy and
principal components analysis**

Frédéric Panfili ^{1, 2, 5*}, Alain Manceau ¹, Géraldine Sarret ¹, Lorenzo Spadini ¹, Tatiana
Kirpichtchikova ¹, Valérie Bert ², Agnès Laboudigue ², Matthew A. Marcus ³, Noureddine
Ahamdach ⁴, Marie-Françoise Libert ⁵

¹ Environmental Geochemistry Group, LGIT, University J. Fourier, BP 53, 38041 Grenoble
cedex 9, France

² CNRSSP, BP 537, 59505 Douai cedex, France

³ Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California,
Berkeley, CA 94720, USA

⁴ LESTS, IRSN, BP 6, 92265 Fontenay-aux-Roses cedex, France

⁵ LMTE, CEA-CADARACHE, 13108 Saint Paul lez-Durance, France

* Corresponding author: Frederic.Panfili@ujf-grenoble.fr

Keywords: SXRF, EXAFS, phytostabilization, speciation, Zn, sediment,

Running Title: Effect of phytostabilization on Zn speciation in dredged sediment

ABSTRACT

The maintenance of waterways generates large amounts of dredged sediments, which are deposited on adjacent land surfaces. These sediments are often rich in metal contaminants and present a risk to the local environment. Understanding how the metals are immobilized at the molecular level is critical for formulating effective metal containment strategies, such as phytoremediation. In the present work, the mineralogical transformations of Zn-containing phases induced by two graminaceous plants (*Agrostis tenuis* and *Festuca rubra*) in a contaminated sediment ($[Zn] = 4700 \text{ mg kg}^{-1}$, $[P_2O_5] = 7000 \text{ mg kg}^{-1}$, $pH = 7.8$), untreated or amended with hydroxylapatite (AP) or Thomas basic slag (AS), were investigated after two years of pot experiment by scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive spectrometry (SEM-EDS), synchrotron-based X-ray micro-fluorescence (μ SXRF), and powder and laterally-resolved extended X-ray absorption fine structure (μ EXAFS) spectroscopy. The number and nature of Zn species were evaluated by principal component (PCA) and least-squares fitting (LSF) analysis of the entire set of μ EXAFS spectra, which included up to 32 individual spectra from regions of interest varying in chemical composition. Seven Zn species were identified at the micrometer-scale : sphalerite, gahnite, franklinite, Zn-containing ferrihydrite and phosphate, (Zn-Al)-hydrotalcite, and Zn-substituted, kerolite-like, trioctahedral phyllosilicate. Bulk fractions of each species were quantified by LSF of the powder EXAFS spectra to linear combinations of the identified Zn species spectra.

In the untreated and unvegetated sediment, Zn was distributed as ~50 % (mole ratio of total Zn) sphalerite, ~40 % Zn-ferrihydrite, and ~10-20 % (Zn-Al)-hydrotalcite plus Zn-phyllosilicate. In unvegetated but amended sediments (AP and AS), ZnS and Zn-ferrihydrite each decreased by 10 to 20 % and were replaced by Zn-phosphate (~30-40 %). In the presence of plants, ZnS was almost completely dissolved and the released Zn bound to phosphate (~40-60 %) and to Zn phyllosilicate plus (Zn,Al)-hydrotalcite (~20-40 %). Neither the plant species nor the co-addition of mineral amendment affected the Zn speciation in the vegetated sediment. The sediment pore waters were supersaturated with respect to Zn-containing trioctahedral phyllosilicate, near-saturation with respect to Zn-phosphate, and strongly undersaturated with respect to (Zn,Al)-hydrotalcite. Therefore, the formation of (Zn,Al)-hydrotalcite in slightly alkaline conditions ought to result from heterogenous precipitation on mineral surface.

1. INTRODUCTION

The regular dredging of sediment from waterways is necessary to enable navigation and prevent flooding. In France, due to the absence of regulations, dredged sediments are usually deposited on nearby soils, and as a result of anthropogenic activities including mining, industry and agriculture, often contain high amounts of metals. When the sediments are buried the mobility and toxicity of metals are low because the metals are generally present as sparingly soluble sulfides (O'Day et al., 1998; Davis and Atkins, 2001; Isaure et al., 2002; Osan et al., 2002; Maes et al., 2003; Motelica Heino et al., 2003; Neuhausler et al., 2003). In contrast, exposure of the sediments to the atmosphere can result in the oxidation of sulfides and release of metal contaminants to aquifers and streams (Kersten and Förstner, 1986; Zhuang et al., 1994; Cauwenberg and Maes, 1997; Carroll et al., 1998; Cauwenberg et al., 1998; O'Day et al., 2000; Fajtl et al., 2002; Isaure et al., 2002). The local environment may also be contaminated by aerial dispersion of metal-rich particles.

Owing to the huge volume of dredged sediments (e.g., 200,000 m³ year⁻¹ in the north of France), decontamination by chemical and physical treatments is impractical. One attractive alternative to the management of dredged sediments is phytostabilization, which is commonly used as a method to reinstall vegetation cover on highly contaminated and phytotoxic areas (Cunningham et al., 1995; Mench et al., 2003a). This approach to reducing the mobility of metals consists of adding chemically-reactive mineral amendments to establish vegetation with metal-tolerant plant species (Berti and Cunningham, 2000). A large number of amendments have been tested, including lime (Li and Chaney, 1998; Hamon et al., 2002), Fe and Mn oxyhydroxides (Mench et al., 1994a; Mench et al., 1994b; Mench et al., 2000; Mench et al., 2003a), hydroxylapatite (Chlopecka and Adriano, 1996; Cotter-Howells and Caporn, 1996; Laperche et al., 1996; Greman et al., 2001; Seaman et al., 2001), aluminosilicates including zeolite (Chlopecka and Adriano, 1996; Knox et al., 2001) and beringite (Vangronsveld et al., 1995a; Vangronsveld et al., 1995b; Vangronsveld, 1998), and steel residues including Thomas basic slag (Mench et al., 1994a; Mench et al., 1994b) and steel shot (Sappin-Didier, 1995; Mench et al., 2003a). Beringite, steel shot, and hydroxylapatite are particularly efficient and lasting amendments, especially when used in combination (Boisson-Gruppen, 1999; Mench et al., 2003b).

Plant species tested in phytostabilization experiments are often grass cultivars, such as *Agrostis tenuis*, *Festuca rubra* and *Deschampsia caespitosa* (Vangronsveld et al., 1995b; Li and Chaney, 1998; Bert et al., 2003). The grass species have low root-to-shoot transfer coefficients and, thus, limit the propagation of metals into the food chain. Plants can modify

metal speciation in several ways. Absorption of water by roots together with the establishment of a dense root net can modify the redox properties of compacted substrates (Marseille et al., 2000). Plants, fungi (Sarret et al., 2003) and microorganisms that are tightly associated with roots, modify locally the chemical properties of the soil by exuding organic molecules and exchanging ions (e.g., H^+ , OH^- , HCO_3^- ...) with the soil solution (Marschner, 1995; Hinsinger, 1998). As a result, metals can be taken up by plants or precipitated at the root surface (Cotter-Howells et al., 1999).

Although the reduction of metal mobility by adding mineral amendments and sowing metal-tolerant plants has been demonstrated in several case studies (Vangronsveld, 1998; Mench et al., 2003b), little is known about the mechanism of metal immobilization at the molecular-scale. This knowledge is essential to optimize the retention of metals, both quantitatively and definitely by enhancing their sequestration into stable forms. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy is a tool of choice for studying the speciation of metals in chemically-complex and structurally-heterogeneous natural matrices as a result of its sensitivity to the local structure of metals, its elemental specificity, and its low detection limit (about 100 ppm for Zn in a soil matrix) (Manceau et al., 2002a). If the element of interest is present in several forms, their identification can be challenging because the EXAFS signal is the weighted sum of the individual spectra from the component species. To reduce the number of components or modify their proportions, physical and chemical treatments can be used to remove or concentrate certain species (Manceau et al., 2000; Isaure et al., 2002; Juillot et al., 2003). Alternatively, the size of the X-ray probe can be adapted to a particular scale dependent on the heterogeneity of the sample. For soils and sediments, the micrometer scale of resolution is appropriate because fine particles of similar composition and structure formed by biotic and abiotic natural processes tend to aggregate (Manceau et al., 2000; Isaure et al., 2002; Manceau et al., 2002b; Roberts et al., 2002; Kirpichtchikova et al., 2003; Manceau et al., 2004; Sarret et al., 2004). This second approach is preferable because there is no modification of the initial speciation by chemical reagents (Ostergren et al., 1999; Calmano et al., 2001). Regardless of the approach used, the set of EXAFS spectra obtained either on soil fractions after physical or chemical treatments, or on the unperturbed soil by μ EXAFS, are analyzed by principal component analysis (PCA) (Wasserman, 1997; Wasserman et al., 1999; Ressler et al., 2000; Manceau et al., 2002a). This statistical method allows one to estimate the number of individual species, and to identify their nature from a library of model compounds. Once all the unknown species have been identified, their proportions in the whole substrate can be determined by least-squares fitting of the bulk average EXAFS spectrum with a linear combination of the identified component spectra.

In the present work, this combined approach was used to investigate the effects of phytostabilization on the speciation of Zn in a contaminated dredged sediment. Scanning electron microscopy interfaced with an energy dispersive spectrometer (SEM-EDS) and synchrotron-based X-ray fluorescence (SXRF) were used in addition to EXAFS spectroscopy. The application of phytostabilization to metal sulfide-containing sediment is shown to accelerate the formation of oxidized forms. However, the nature of the neoformed oxygenated species was determined mainly by the physico-chemical characteristics (pH, dissolved anions and cations species) of the soil matrix and not by the local geochemical environment in the soil set up by the presence of the plant roots.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

2.1.1. *Sampling area and characteristics of the sediment*

The sampling area is located in the north of France, about 30 km south of Lille. This region is among the oldest and largest smelting area in Europe, and past and present contamination by non-ferrous metal processing has released huge amounts of ore particles and slags into the environment (Thiry and Van Oort, 1999; Thiry et al., 2002). The sediment was collected in the Scarpe river, sieved (< 2 cm), and protected from rainfalls for three months in order to reduce its water content. During this stage, the sediment was mechanically homogenized several times. The sediment is composed of 68.3 % SiO_2 , 6.9 % CaO , 4.8 % Al_2O_3 , 2.4 % Fe_2O_3 and 0.7 % P_2O_5 . Its metal composition and main characteristics are given in Table 1.

Table 1. Metal composition in weight percent and physico-chemical characteristics of the sediment at the beginning of the experiment.

Element	Zn	Pb	Cd	Cu
Concentration (mg kg ⁻¹)	4700	700	123	150
Physico-chemical Characteristics	pH 7.8	TOC (%) 7.2	IC (%) 0.7	Humidity (%) 28

TOC : Total organic carbon

IC : Inorganic carbon

Humidity : Weight percent free water

2.1.2. Amendments

Two inorganic amendments were tested : pure synthetic hydroxylapatite (AP) ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) provided by Brenntag (Germany), and Thomas basic slag (AS) provided by Cedest (France). The purity of AP is certified to 99 % by the supplier, and the particle size is about 7 μm . AS is a by-product of the steel industry, and is used as a phosphorus fertilizer. In acidic soils, the phosphorous availability from AS is similar to that of other phosphorus fertilizers (Sinaj et al., 1994). The AS slag particles have a < 50 μm size and are composed of of a P, Si and Ca porous matrix encapsulated in an Fe, Ca and Mg material (Sinaj et al., 1994). The AS amendment used in this study contains 37.8 % CaO, 2.8 % Al_2O_3 , 14.4 % Fe_2O_3 , 10.6 % SiO_2 , 1.9 % MgO, 1.6 MnO_2 , and 1.2 % P_2O_5 . Spannagel et al. (1997) showed that AS contains the following crystalline phases : larnite-type ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) calcium silico-phosphate containing P_2O_5 , calcium ferrite ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) containing nano-domains of Al_2O_3 and TiO_2 , wustite (FeO) containing Mg and Mn, lime, and magnetite. This mineral composition was verified by X-ray diffraction (data not shown).

2.1.3. Preparation and characterization of Zn-reacted AP and AS references

Experimental conditions were designed to maintain the AP and AS suspensions undersaturated with respect to sparingly soluble Zn-phosphate solids (hopeite, scholzite, tarbuttite, spencerite...), since the objective was to sorb Zn on apatite for AP, and on whatever solid phase may control Zn adsorption for AS, rather than precipitating a pure Zn-phosphate solid phase.

Three AP suspensions (0.5 g L^{-1}) were adjusted to pH 6, 7 and 7.8 with a pH-stat using 10^{-2} or $10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ solution. Continuous degassing with N_2 prevented $\text{CO}_{2(\text{g})}$ intrusion and consequent formation of carbonate ions. After 12 h equilibration time at constant pH, $[\text{Ca}]_{\text{aq}}$ and $[\text{P}]_{\text{aq}}$ were, respectively, 700 and $435 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ at pH 6, 88 and $64 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ at pH 7, and 48 and $47 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ at pH 7.8. The $[\text{Ca}]_{\text{aq}}/[\text{P}]_{\text{aq}}$ molar ratio decreased with increasing pH from 1.60 (pH 6) to 1.38 (pH 7) to 1.02 (pH 7.8). This increasing deviation from the stoichiometric Ca/P ratio of 1.67 for hydroxylapatite can be explained by the back-adsorption of Ca on the solid phase at increasing pH. Precipitation of another phase (e.g., carbonates) is excluded in the conditions of our experiment. This indicates that adsorption onto the AP material is a significant process under our experimental conditions. Then, the same total amount of Zn ($78 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) was added to each batch with the solution pH maintained constant. Following Zn addition, the aqueous Ca/P ratio changed to 1.73 (pH 6), 2.10 (pH 7) and 2.13 (pH 7.8) after 48 h reaction time, while $[\text{Zn}]_{\text{aq}}$ decreased to $6.95 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (pH 6), $5.7 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (pH 7), and $1.85 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (pH 7.8). The concomitant increase of the Ca/P ratio and $[\text{Zn}]_{\text{aq}}$ decrease with pH subsequent to Zn addition can be explained by the surface precipitation of a Zn-phosphate solid or by Zn for Ca exchange at the hydroxylapatite surface. This first uptake mechanism is likely at pH 7 and 7.8 because the solution was at near-saturation with respect to hopeite and scholzite (Table 2) : $7.4 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ and $6.9 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, respectively, at pH 7, $2.2 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ and $1.4 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, respectively, at pH 7.8. At pH 6, the Ca/P ratio was still close to the stoichiometric ratio in apatite, and $[\text{Zn}]_{\text{aq}}$ was well below the solubility limit of hopeite ($27 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) and scholzite ($23 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$). The solution was even more undersaturated relative to the more soluble tarbuttite and spencerite phases (Table 2). Thus, at this pH a significant fraction of Zn is sorbed or exchanged for Ca on the AP surface and not precipitated. To prevent Zn precipitation during the synthesis of the Zn-reacted references, the Zn-reacted AP (ZnPhos) and AS (ZnAs) solids were prepared at pH 5. After 48 h equilibration at pH 5, the suspensions were centrifuged, freeze-dried, and pressed as pellets for powder EXAFS measurements.

Table 2. Solubility products of the various solids used to calculate the saturation concentration diagrams of Zn.

Solid	Ion activity product	K _s	Reference
Gibbsite Al(OH) ₃	(Al ³⁺)(H ⁺) ⁻³	8.5	Smith and Martell (1976)
Zn(OH) _{2(am)}	(Zn ²⁺)(H ⁺) ⁻²	12.45	Smith and Martell (1976)
Hydrozincite Zn ₅ (OH) ₆ (CO ₃) ₂	(Zn ²⁺) ⁵ (HCO ₃ ⁻) ² (H ⁺) ⁻⁸	29.4 ± 0.5	Preis and Gamsjäger (2001)
Hydrotalcite Zn ₂ Al(OH) ₆ (CO ₃) _{0.5} ·nH ₂ O	(Zn ²⁺) ² (Al ³⁺)(HCO ₃ ⁻) ^{0.5} (H ⁺) ^{-6.5}	26 ± 1	Johnson and Glasser (2003)
Zn-kerolite Si ₄ Zn ₃ O ₁₀ (OH) ₂ ·nH ₂ O	(Zn ²⁺) ³ (Si(OH ₄)) ⁴ (H ⁺) ⁻⁶	8 ± 6	Manceau et al. (2000)
Smithsonite ZnCO ₃	(Zn ²⁺)(HCO ₃)(H ⁺) ⁻¹	0.46	V8.R6.230 database *
ZnCO ₃ :H ₂ O	(Zn ²⁺)(HCO ₃)(H ⁺) ⁻¹	0.14	V8.R6.230 database *
Hopeite Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	(Zn ²⁺) ³ (HPO ₄ ²⁻) ² (H ⁺) ⁻²	-10.66	V8.R6.230 database *
Scholzite Zn ₂ Ca(PO ₄) ₂ (H ₂ O) ₂	(Zn ²⁺) ² (Ca ²⁺)(HPO ₄ ²⁻) ² (H ⁺) ⁻²	-9.46	Nriagu (1984)
Spencerite Zn ₄ (PO ₄) ₂ (OH) ₂	(Zn ²⁺) ⁴ (HPO ₄ ²⁻) ² (H ⁺) ⁻⁴	-0.166	Nriagu (1984)
Tarbuttite Zn ₂ (PO ₄)OH	(Zn ²⁺) ² (HPO ₄ ²⁻)(H ⁺) ⁻²	-0.283	Nriagu (1984)
Hydroxylapatite Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃	(Ca ²⁺) ⁵ (HPO ₄ ²⁻) ³ (H ⁺) ⁻⁴	-3.07	V8.R6.230 database *

* Extension of the V8.R6 database (Wolery 1992) converted to Phreeqc format (Parkhurst and Appelo 1999), termed 'LLNL' therein.

2.1.4. Pot experiment

Festuca rubra (FR) and *Agrostis tenuis* (AT), two graminaceous plants known to be metal-tolerant and to store metals preferentially in roots rather than in aerial parts, were used in this study. Seeds of FR and AT were sown separately in plastic pots filled with 40 kg of either the untreated sediment (T), the sediment amended with 3 wt. % AP (TAP), or the sediment amended with 5 wt. % AS (TAS; sample names are listed in Table 3). Nine pots (two plants x three substrates plus three unvegetated substrates) were placed in a greenhouse without artificial lighting, and daily irrigated with tap water in an amount similar to the mean rainfall in northern France. The pH of the pore water was measured every three weeks. After two years of culture, the pots were dismantled to collect samples. In vegetated pots, the texture and color of the sediment in areas colonized by the roots (first 30 cm of the pots) were similar to a brown silty soil, whereas the initial sediment was black and compact. Undisturbed blocks of substrates were collected at about 15 cm-depth in vegetated and non-vegetated pots. One part of the blocks was freeze-dried, embedded in epoxy resin, cut as 30 μm -thick thin sections, micro-polished and mounted on glass slides. The other part was freeze-dried, sieved to remove the roots, ground and pressed as pellets for EXAFS measurements.

Table 3. Sample nomenclature

Plant	Substrate		
	no amendment	hydroxylapatite (AP)	Thomas basic slag (AS)
no plant	T	TAP	TAS
<i>Festuca rubra</i>	TFR	APFR	ASFR
<i>Agrostis tenuis</i>	TAT	APAT	ASAT

2.2. Methods

Sediment samples were dissolved and elemental concentrations were measured by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES, Jobin-Yvon, JY 138 ultrace) as described in Isaure et al. (2002). Thin sections of the substrates were coated with carbon and examined by scanning electron microscopy (Hitachi s-3500N) interfaced with an X-ray microanalyzer (Link Isis 300) (SEM-EDS). Zn-rich regions were searched automatically by scanning the sample under the electron beam and monitoring the XY

positions with Gunshot software (Link Isis 300). This instrument enabled us to analyze the chemical composition of Zn-rich spots down to $Z = 5$. The same thin sections were examined on beamline 10.3.2 at the Advanced Light Source (ALS, Berkeley, USA) for μ SXRF and μ EXAFS analysis (Marcus et al., 2004). The beam was monochromatized with a pair of Si (111) crystals and focused to $5 \times 5 \mu\text{m}$ FWHM with Kirkpatrick-Baez (KB) mirrors. Thin sections were mounted vertically and oriented at 45° from the incident beam, and the X-ray fluorescence was measured with a 7-element Ge detector. μ SXRF coarse maps were recorded first to relocate the Zn-rich regions previously identified by SEM-EDS. Then, μ SXRF fine maps were recorded over $500 \times 500 \mu\text{m}$ areas in the different regions-of-interest in $5 \times 5 \mu\text{m}$ steps with 500 ms dwell time, and an incident energy of 10 KeV. Points-of-interest were selected from chemical maps and point- μ EXAFS spectra recorded in fluorescence-yield detection mode. Al foils were used to reduce the background fluorescence of elements lighter than Zn, which would otherwise saturate the detector. Depending on Zn concentration, four to twenty scans of 30 minutes each were recorded and averaged at each spot analyzed.

Zn K-edge EXAFS spectra of powder samples were recorded on the FAME spectrometer (BM 30B) at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France) in fluorescence detection mode. The spectrometer is equipped with a first mirror for collimation and heat load attenuation, a two-crystal Si (111) monochromator with dynamical sagittal focusing (Hazemann et al., 1995), and a downstream mirror for vertical focusing and harmonic rejection. Fluorescence-yield EXAFS spectra were measured with a Canberra 30-element Ge detector, and the same background fluorescence removal and scan-averaging procedures as for μ EXAFS measurements were followed.

Bulk and μ EXAFS spectra were analyzed according to the procedure described in Manceau et al. (2002a). The whole set of μ EXAFS spectra was treated first by principal components analysis (PCA). The number of principal components (i.e., Zn chemical species) was evaluated statistically with the *IND* indicator, whose value is nominally a minimum for the number of components needed. The higher the number of μ EXAFS spectra and the wider the fractional range of the various metal species in the set of spectra, the more reliable is this species counting method. Thirty-two μ EXAFS spectra were processed from spots whose chemical composition, as assessed from point SXRF and EDS measurements, varied quite continuously between S-rich, Si-rich and P-rich poles. This purely statistical approach was tested by visual comparison of the experimental and reconstructed spectra using a limited number of components. Then, Zn chemical species were identified by target transformation. In this operation, spectra from a library of model compounds are decomposed in the orthogonal base of principal components. If the transformed and initial spectra are alike, then

the tested species is considered potentially present in the unknown sample. Since only the species present in the library of model compounds can be identified, this library ought to be as large as possible. We used the extended inorganic and organic Zn libraries described in Sarret (1998) and Manceau et al. (2003), completed by ZnPhos and ZnAs samples. Finally, once Zn species were identified, their proportions in bulk samples and in the analyzed spots were determined by least-squares fitting (LSF) of experimental spectra to linear combinations of the reference spectra. Note that the unknown spectra can be meaningfully reconstructed only if all the predominant Zn species were identified beforehand by target transformation. If a major species is absent from the database, then the spectral reconstruction fails. The quality of the fit was quantified by the residual R parameter:

$$R = \frac{\sum |k^3 \chi_{\text{exp}} - k^3 \chi_{\text{model}}|}{\sum |k^3 \chi_{\text{exp}}|} \quad (1)$$

Previous studies showed that the precision in the proportion of individual species is about 10 % of the total amount of Zn (Isaure et al., 2002; Manceau et al., 2002b).

3. RESULTS

3.1. Identification of Zn species at the micrometer scale

Of the thirty-two μ -EXAFS spectra recorded, thirty-one exhibit spectral features which are found in other spectra, which indicates a finite number of Zn species that are present in variable proportions from one spot to another. The thirty-one spectra can be classified in three groups (herein referred to as type I, II and III) on the basis of their shape, suggesting the occurrence of three dominant families of Zn species (Fig. 1).

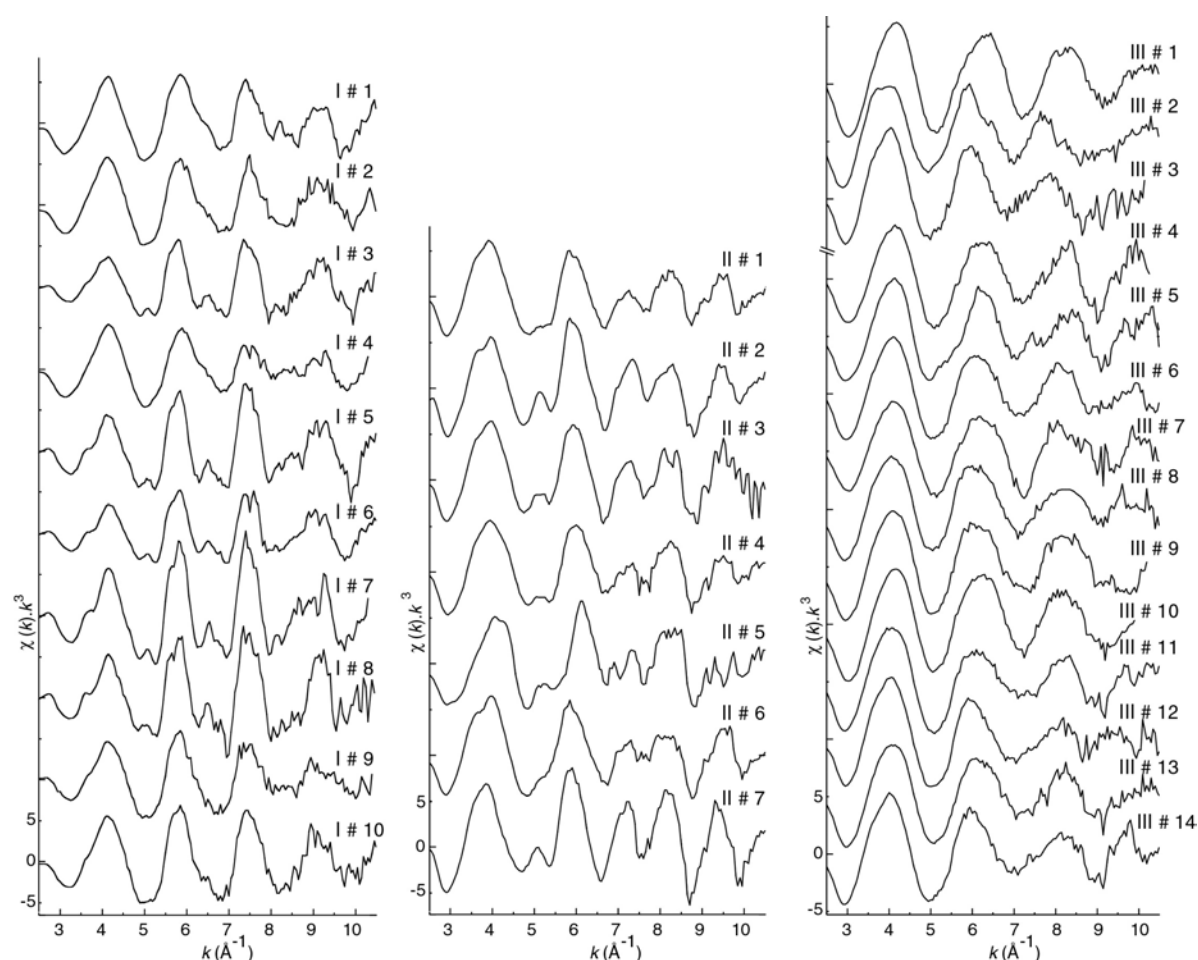


Fig. 1. Set of Zn K-edge μ EXAFS spectra recorded on points-of-interest of contrasted chemical composition on sample thin sections. Spectra are classified into three groups according to their shape. One spectrum differed markedly from the others and is plotted separately in Figure 2.

3.1.1. Pure Zn species

The one spectrum differing from all the others was well-fitted with 67 % gahnite (ZnAl_2O_4 , Fig. 2). The percentage of Zn-rich species estimated from fluorescence-yield EXAFS is systematically underestimated owing to an over-absorption effect (Manceau et al., 2002a). The abundance of Zn at this particular point of analysis was confirmed by X-ray fluorescence, which showed an intense Zn $K\alpha$ line. Gahnite is a spinel produced by smelters using pyro-metallurgical processes (Thiry and Van Oort, 1999; Thiry et al., 2002). The spectrum I # 3 is reproduced with 76 % sphalerite (ZnS , Fig. 3). Again, the effective percentage of this pure Zn species differs from 100% because of over-absorption in the sample. As expected for a high Z element-containing grain, the analyzed spot appears bright

in SEM imaging with backscattered electrons, and the presence of both Zn and S was confirmed by EDS analysis (Fig. 3C). This mineral is the main Zn species of type I spectra. The presence of sphalerite in Zn-contaminated sediments was reported previously (O'Day et al., 1998; Webb et al., 2000; Scheinost et al., 2002), and in particular in the Scarpe river sediment in which sphalerite grains were found in black slags and vitreous grains originating from the nearby smelters (Isaure et al., 2002).

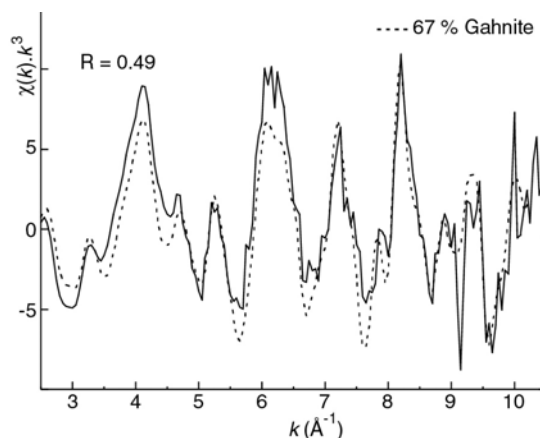


Fig. 2. Zn K-edge μ EXAFS spectrum measured on sample TFR (plain line) and one-component fit with gahnite (dotted line).

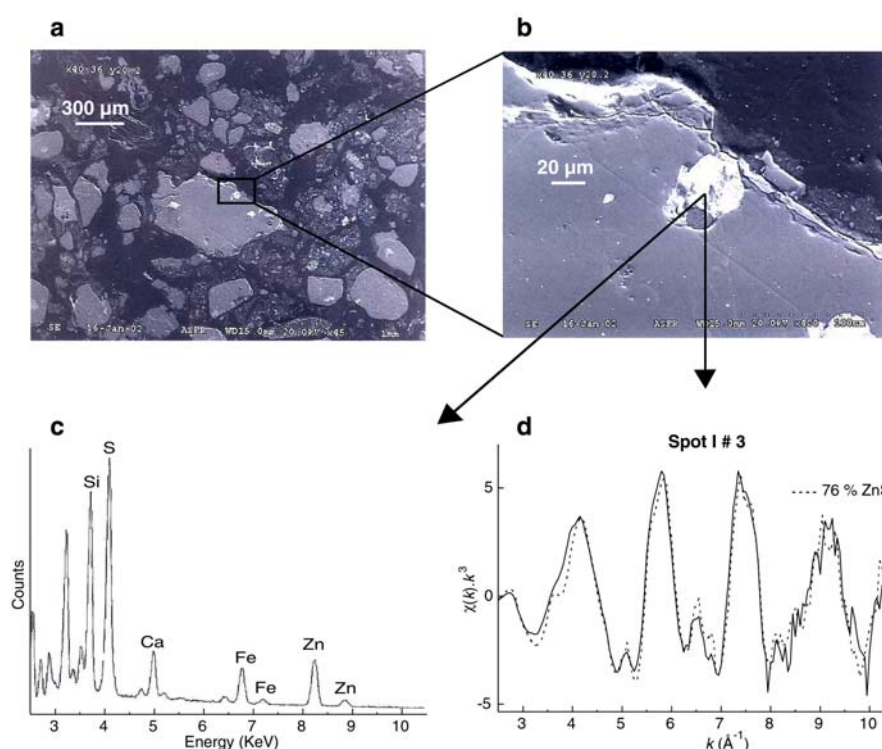


Fig. 3. (a,b) Backscattered electron SEM image, and (c) EDS spectrum of a Zn-rich spot from sample ASFR. (d) The Zn K-edge μ EXAFS spectrum recorded at this spot (I # 3, solid line) was simulated with 76 % of ZnS (dotted line). The difference from 100 % is due to the over-absorption effect.

The last single-component μ EXAFS spectrum of the series is spectrum II # 2. This spectrum, and therefore its radial structure function (RSF), are almost identical to the Zn-rich phyllosilicate reference $\text{Si}_4(\text{Zn}_{2.1}\text{Mg}_{0.9})\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ZnKer210) (Fig. 4). Since in trioctahedral 2:1 phyllosilicates Zn and Mg form a solid solution, the stoichiometry of the soil Zn phyllosilicate was evaluated by testing references having various Zn/Mg ratios. $\text{Si}_4\text{Zn}_3\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ZnKer300) and particularly $\text{Si}_4(\text{Zn}_{0.03}\text{Mg}_{2.97})\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ZnKer003) gave poorer matches to the data, in particular at 5.5, 7.4 and 8.2 \AA^{-1} (see arrows in Fig. 4). The phyllosilicate precipitate is rich in Zn, but may contain some Mg atoms in its octahedral sheet. Zn-phyllosilicate is the dominant Zn species for the type II spectra. This species has been detected by EXAFS spectroscopy in the clay fraction of soils (Manceau et al., 2000; Scheinost et al., 2002; Manceau et al., 2004), and also in the Scarpe sediment (Isaure et al., 2002). In all these studies, it was always mixed with other Zn species in the analyzed sample volume and the EXAFS spectrum of this component was never obtained separately. This result provides the first direct and unequivocal evidence for the presence of Zn-rich, kerolite-like, trioctahedral phyllosilicate in a minimally perturbed natural matrix, and serves as an excellent demonstration of the capability of this new laterally resolved μ EXAFS spectroscopic tool.

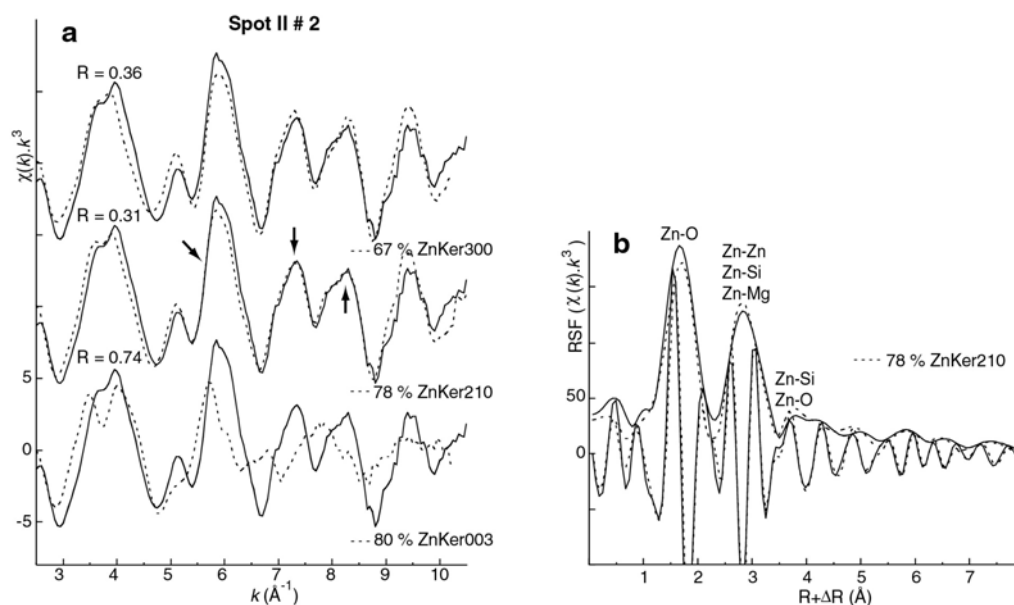


Fig. 4. (a) Zn K-edge μ EXAFS spectrum (II # 2) of a Zn-rich spot from sample TFR (solid line) compared to trioctahedral phyllosilicate references (kerolite) with varying Zn/Mg ratio: 3.0 : 0.0 (ZnKer300), 2.1 : 0.9 (ZnKer210) and 0.03 : 2.97 (ZnKer003) (dotted line), and (b) Fourier transform of spectrum II # 2 (solid line) together with ZnKer210 (dotted line).

3.1.2. *Zn species present in admixtures*

Although several analyzed spots contain pure Zn phases, most spots are mixtures of Zn species. The number of principal components is six as estimated from the *IND* parameter of PCA. However, several type II and III spectra were not reconstructed satisfactorily with six components, and ten components (Fig. 5) proved necessary to reproduce all thirty-two μ EXAFS spectra. As expected, sphalerite, gahnite and Zn-rich phyllosilicate spectra are well reconstructed since these occur as solitary species in some spots. Among the Zn-phyllosilicates available in our database, the best target transformation overall was obtained with ZnKer210 ($\text{Si}_4(\text{Zn}_{2.1}\text{Mg}_{0.9})\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$). The spectrum of the Zn end-member ($\text{Si}_4\text{Zn}_3\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) also was well reproduced by target transformation (data not shown). In contrast, the quality of the reconstruction dropped rapidly when the amount of Mg in the octahedral layer of the phyllosilicate was increased. In particular, target testing of $\text{Si}_4(\text{Zn}_{1.3}\text{Mg}_{1.7})\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ZnKer130) was unsatisfactory, and even more so for $\text{Si}_4(\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{2.7})\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ZnKer030). Our analysis demonstrates that the sediment phyllosilicate is rich in Zn and has a relatively narrow chemical variability. The Zn-reacted hydroxylapatite reference (ZnPhos) was well reconstructed, and hopeite ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) yielded a slightly poorer spectral match, though still acceptable. (Zn,Al)-hydrotalcite (ZnHyd) was well reproduced too, but its spectrum is close to that of ZnKer210. Of the various Fe (oxyhydr)oxides tested, the best spectral match was obtained with Zn-sorbed ferrihydrite (ZnFh), followed by Zn-sorbed goethite (ZnGoet). The original and reconstructed franklinite (ZnFe_2O_4) spectra have a similar shape, but the amplitudes of the oscillations are imperfectly reproduced because this species was always present in subordinate amounts in the analyzed spots. In summary, target testing against Zn references identified four additional good candidates (Zn-phosphate, Zn-ferrihydrite, (Zn,Al)-hydrotalcite, franklinite), in addition to the three firm species previously identified (sphalerite, gahnite, Zn-rich kerolite).

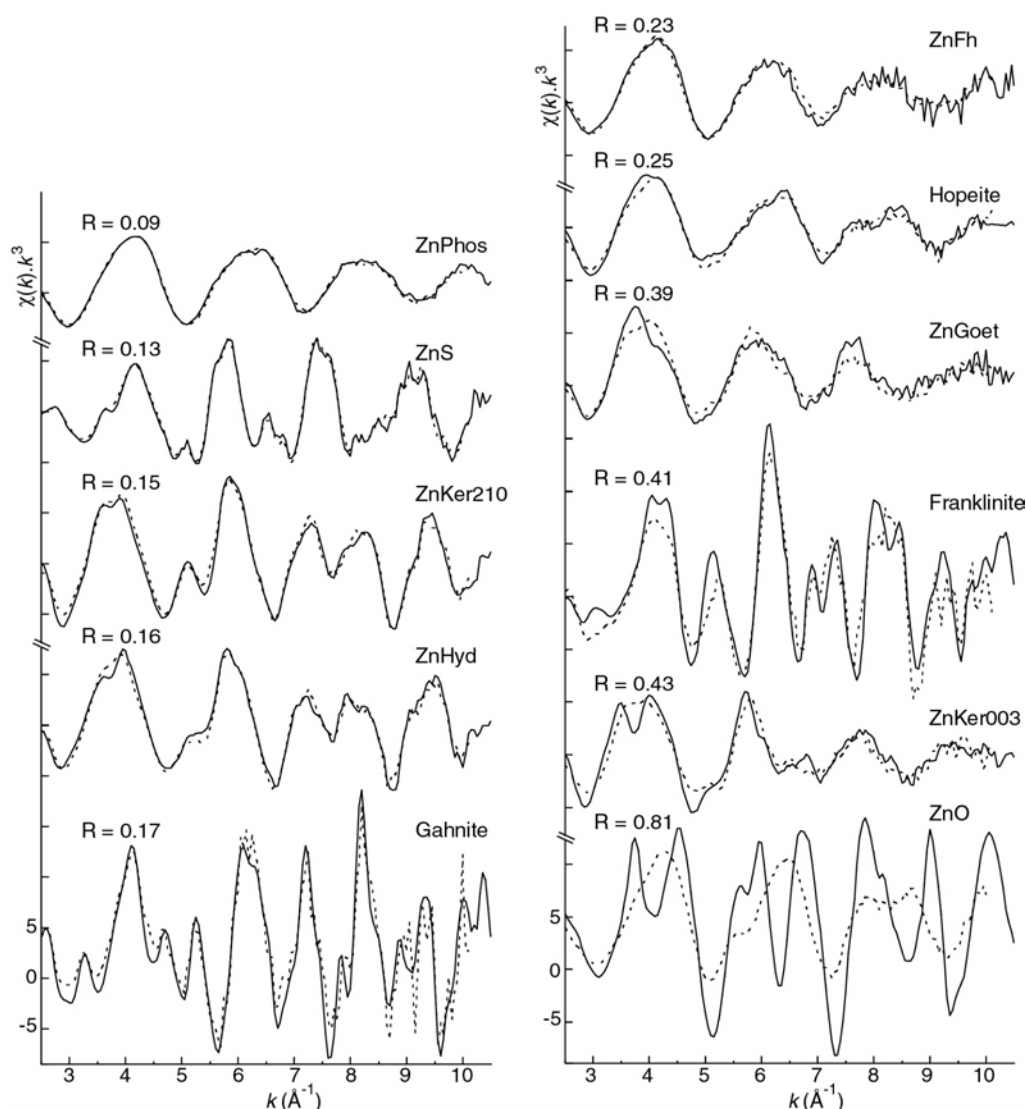


Fig. 5. Successful and selected unsuccessful target transformations of Zn reference compounds: Zn-reacted hydroxylapatite (ZnPhos), sphalerite (ZnS), high-Zn kerolite ($\text{Si}_4(\text{Mg}_{0.9}\text{Zn}_{2.1})\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$), (Zn,Al)-hydrotalcite ($\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\cdot(\text{CO}_3)_{0.5}$), gahnite (ZnAl_2O_4), Zn-sorbed ferrihydrite, hopeite ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Zn-containing goethite ($\alpha[\text{Fe,Zn}]\text{OOH}$), franklinite (ZnFe_2O_4), low-Zn kerolite ($\text{Si}_4(\text{Mg}_{2.7}\text{Zn}_{0.03})\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$), and zincite (ZnO). Solid line: experimental spectrum; dotted line : target transformed spectrum.

The occurrence of the new species was verified by fitting all multi-component spectra to the minimum number of inferred species. Adding a new component species in the spectral fit was allowed if its addition improved the fit visually. In most cases, adding a ‘good’ component decreased R by at least 10%. All multi-component spectra were successfully reproduced with two, three or four references. A selection of fits is presented in Figure 6. The spectrum I # 1 (sphalerite-type) was improved by ~30 % when Zn-ferrihydrite was added to

ZnS, and again by ~12 % upon adding gahnite (Fig. 6a). The ZnFh - ZnS association has been described in other studies and results from the partial oxidation of metal sulfides (ZnS and FeS) in oxic environments (O'Day et al., 1998; Isaure et al., 2002). Adding gahnite (reference spectrum in Fig. 2) allowed matching of the peak at $\sim 8.2 \text{ \AA}^{-1}$. The spectrum II # 5 exhibits a series of four successive resonances at 5.3, 6.2, 7.0 and 7.3 \AA^{-1} , which are characteristic of franklinite (Fig. 6b). However, spectral simulation showed that this species accounts for only ~20 % of total Zn, the major species in this sample spectrum being ZnFh and ZnKer210. The sensitivity to franklinite is due to the high amplitude and multiple wave frequencies of the EXAFS spectrum for this mineral, which has a well-ordered and symmetrical structure and contains two strong X-ray scatterers (Zn and Fe). Therefore, the occurrence of franklinite, which was inferred from target transformation, is confirmed. ZnPhos was detected in many analyzed spots, but in differing proportions. Some ZnPhos regions corresponded to diffuse Zn concentrations within the sediment matrix (e.g., spectrum III # 1, Fig. 6c) and others to localized higher Zn areas (e.g., spectrum II # 4, Fig. 7). The occurrence of Zn-phosphate is supported by the detection of P in the EDS analysis (Fig. 7b), and the observed P-Zn correlation on the EDS spectrum when the sample was moved by a few tens of micrometers off the Zn-P spots. ZnFh and ZnPhos were often detected together in the sediment matrix, and we consider that they are 'background' species, which are present almost everywhere. Zn-goethite, hopeite, and low-Zn phyllosilicate never appeared in the spectral simulations.

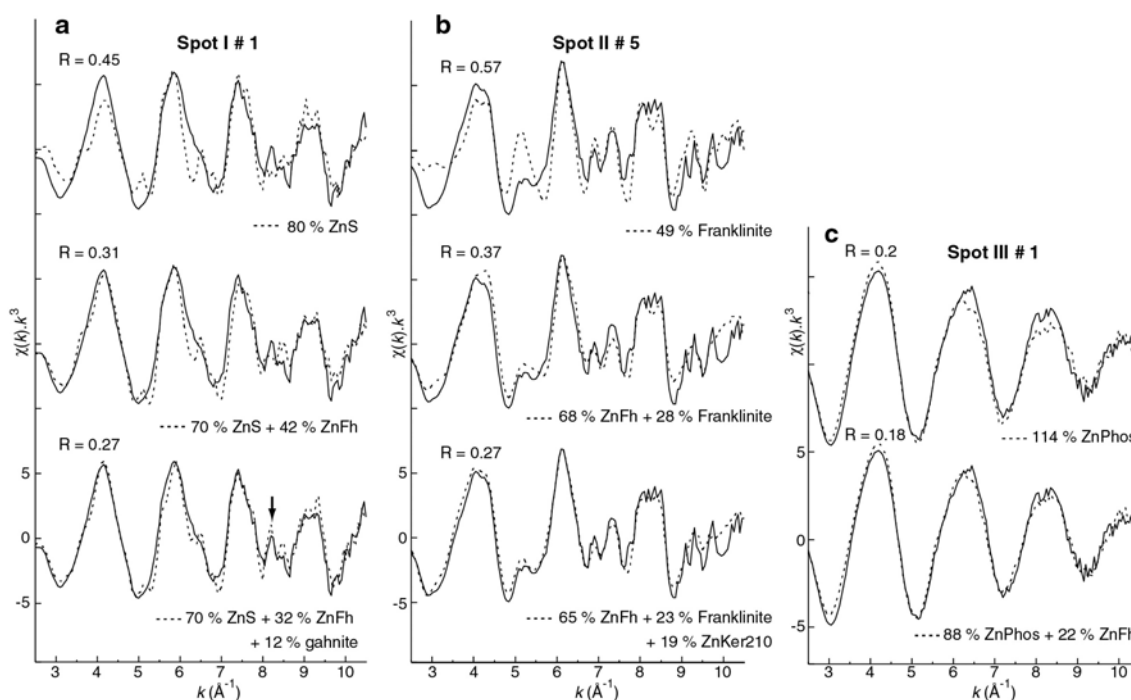


Fig. 6. (a) Zn K-edge μ EXAFS spectra (solid line) for spots I # 1 (from sample ASFR), (b) for spot II # 5 (from sample TAP), and (c) from spot III # 1 (from sample ASAT), and their simulations using one, two and three components (dotted line).

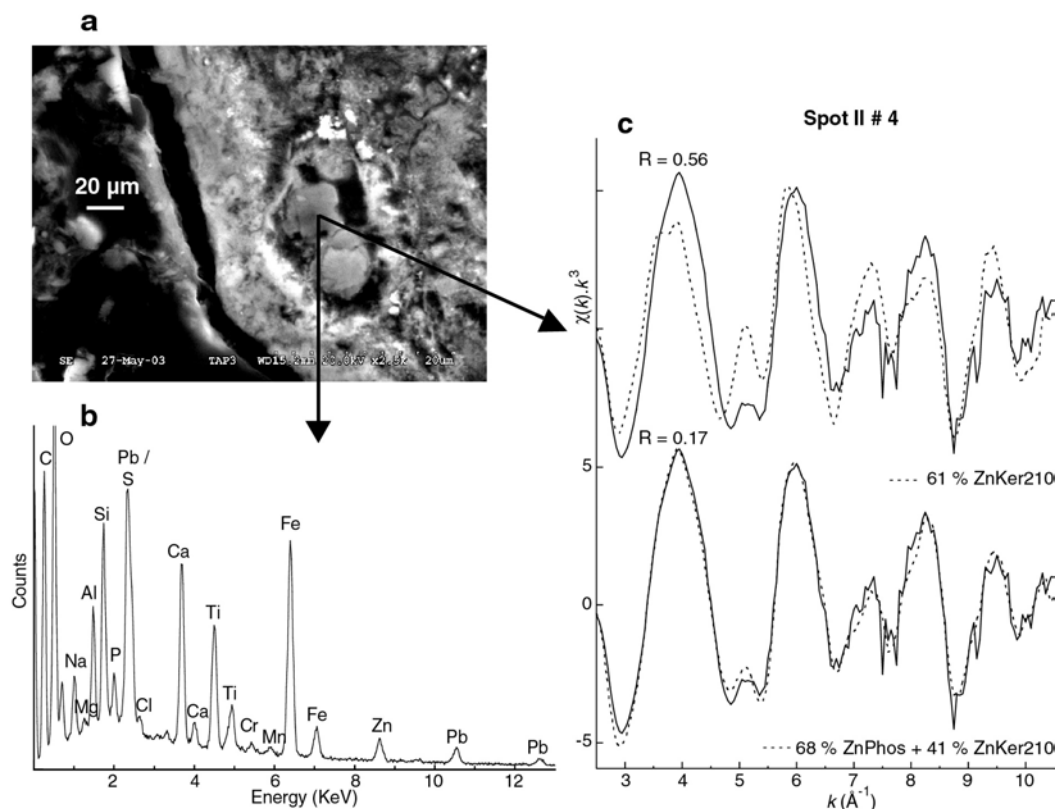


Fig. 7. (a) Backscattered electron SEM image, and (b) EDS spectrum of spot II # 4 (from TAP sample), and (c) its Zn K-edge μ EXAFS spectrum (solid line) modelled by one- and two-components (dotted line).

Figure 8 compares the two best simulations for spectrum II # 7, obtained with either hydroxycalcite (ZnHyd) or high-Zn phyllosilicate (ZnKer210) as major species, and Zn-phosphate as minor species. Since the presence of high-Zn phyllosilicate does not exclude the occurrence of (Zn,Al)-hydroxycalcite, this latter species needs to be evaluated carefully. The similarity of the two-component spectral simulations results from the similarity of the local structure of Zn in Zn-rich phyllosilicate (here kerolite is used as a proxy for the general class of high-Zn phyllosilicate) and (Zn,Al)-hydroxycalcite (Fig. 9). Both compounds have an octahedral sheet in which Zn is surrounded by approximately the same proportion of ‘heavy’ (Zn) and ‘light’ (Al,Mg) atoms at about the same distance (3.05 - 3.10 Å). The two reference spectra mainly differ in the 5.0 – 5.5 Å⁻¹ interval with phyllosilicate exhibiting a well-resolved resonance at ~ 5.2 Å⁻¹ while a shoulder is observed on the hydroxycalcite spectrum (Fig. 10a). Schlegel et al. (2001) showed by polarized-EXAFS (P-EXAFS) that this resonance is angular-dependent, and originates from the contribution of (Si,Al) cations in the tetrahedral sheets of phyllosilicates. This assignment is supported experimentally in P-EXAFS by the observation that the resonance smears out and resembles that in hydroxycalcite when the contribution from the tetrahedral sheet is minimized (almost cancelled) and, alternatively, the contribution from

the octahedral sheet maximized, in the in-plane orientation. In addition, the next-nearest Si shell (Si2 shell) at 4.4 - 4.5 Å and higher oxygen shells generate the third peak observed on the RSF of Zn-rich phyllosilicate at $R + \Delta R \sim 3.5 - 4.0$ Å (Manceau et al., 1998). This peak is obviously absent in (Zn-Al)-hydrotalcite (Manceau et al., 1999) (Fig. 10b). Consequently, the occurrence of an oscillation at ~ 5.2 Å⁻¹ and of a specific Fourier transform signature at about 3.5 – 4.0 Å are indicative of Zn phyllosilicate. In contrast to Zn-rich phyllosilicate, the spectra for low-Zn and pure-Zn phyllosilicates are dissimilar to hydrotalcite because in the low-Zn phase Zn is surrounded only by ‘light’ atoms and in the high-Zn phase only by ‘heavy’ atoms in the octahedral sheet.

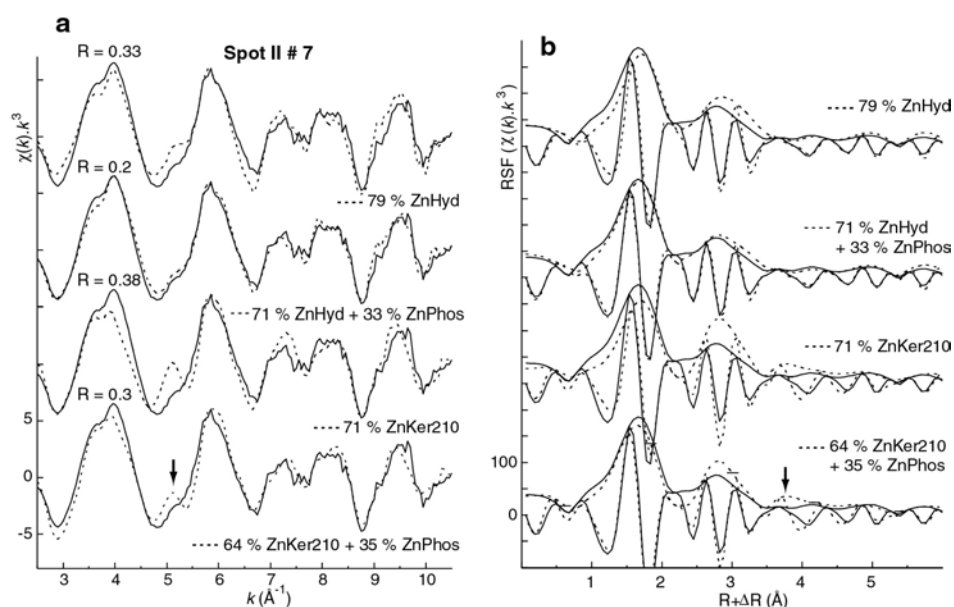


Fig 8. (a) Zn K-edge μ EXAFS spectrum (solid line) for spot II # 7 (from sample TAP) together with one- and two-component fits using either ZnHyd or ZnKer210 (dotted line), and (b) their respective radial structure functions (RSFs). The spectrum is best reproduced using ZnHyd (hydrotalcite).

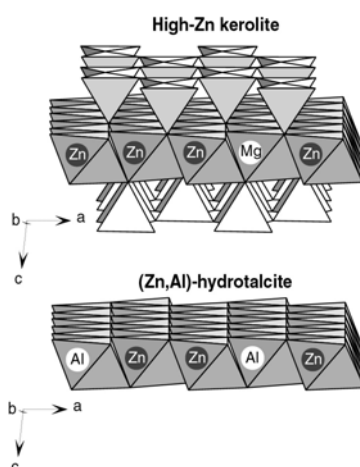


Fig. 9. Polyhedral representation of the structure of high-Zn kerolite and the octahedral sheet of (Zn-Al)-hydrotalcite ($\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot (\text{CO}_3)_{0.5}$).

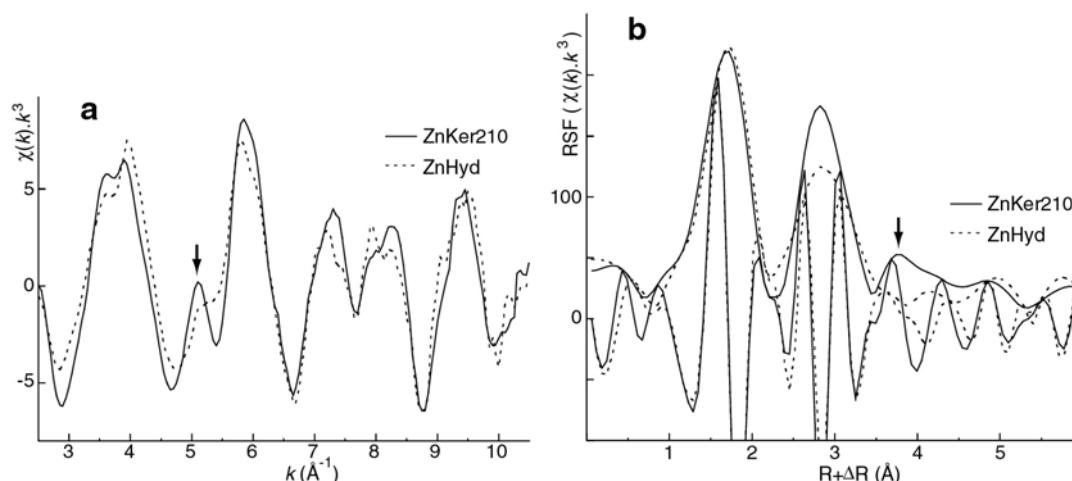


Fig. 10. (a) Comparison of Zn K-edge spectra, and (b) radial structure functions (RSFs) for high-Zn kerolite and (Zn,Al)-hydrotalcite. The EXAFS spectrum of the phyllosilicate has a diagnostic oscillation at 5.2\AA^{-1} , and its RSF displays a third peak at $\sim 3.9 \text{\AA}$ which is absent in (Zn,Al)-hydrotalcite.

Returning to the experimental data in Figure 8, the two diagnostic features of phyllosilicate at $\sim 5.2 \text{\AA}^{-1}$ in k space and at $\sim 3.5 - 4.0 \text{\AA}$ in real space are absent from spectrum II # 7. So, fitting this spectrum with phyllosilicate resulted in a poor spectral match in the two indicator regions. Consequently, this analysis shows that hydrotalcite is really present in the sediment sample. The occurrence of (Zn,Al)-hydrotalcite was inferred from a complex multi-shell fit analysis of a Fourier filtered EXAFS spectrum for a chemically treated soil sample (Juillot et al., 2003). In the present study, the use of μ EXAFS spectroscopy, complemented by PCA and the availability of an extended database of appropriate reference species, offers direct and unambiguous evidence for the existence of this species in nature.

3.1.3. Conclusion on the micro-analysis of the sediment thin sections

The large number of experimental spectra analyzed here by PCA offers an opportunity to assess the validity of the *IND* indicator used to estimate the number of metal species in a heterogeneous system. The *IND* parameter was minimum when the number of principal components used to reconstruct the thirty-two experimental EXAFS spectra was equal to six. Visual inspection of the experimental and reconstructed spectra using a combination of the first five, six and seven components confirmed that six orthogonal components were necessary and sufficient to reconstruct the whole set of data. In direct contrast with this

estimate, target transformation identified ten species whose spectral shapes are different enough to give credence to this value. In keeping with this result, fitting the whole set of individual spectra with less than ten species failed. A similar observation was made by Manceau et al. (2002a), who found that the *IND* parameter indicated one less species than really present in the studied soil because the missed species was uniformly distributed throughout the sample. The same explanation applies here. PCA is a purely statistical method, which decomposes a linear system (i.e., the set of μ EXAFS spectra) into orthogonal bases (i.e., the principal components). Then, an assumption is made that the number of significant components (evaluated from *IND*) is equal to the number of species. This assumption is correct if the proportion of each species varies ideally from 0 to 1 in the set of data. This is obviously not the case in natural systems because some phase mixtures are homogeneous at the micrometer scale. Therefore, the limitation comes from the fact that this technique explores a system at a particular scale of heterogeneity and lacks sensitivity to the smaller scale of heterogeneity. Despite this intrinsic limitation, a homogeneous mixture of Zn species at the micrometer-scale can be resolved by fitting the multi-component μ EXAFS spectrum with a set of reference spectra previously identified by target transformation. Therefore, the collection of a series of μ EXAFS spectra can provide information which would not be accessible with a single spectrum, that is with conventional speciation investigation by bulk EXAFS analyses. Application of this novel solid-state speciation technique allowed us to identify seven Zn species: sphalerite, gahnite and franklinite, which are primary minerals of anthropogenic sources, and Zn-containing ferrihydrite and phosphate, Zn-rich phyllosilicate and (Zn,Al)-hydrotalcite, which are secondary minerals. Zn-phosphate precipitates have been observed on the root surface of *Agrostis tenuis* grown on a contaminated soil amended with phosphate (Cotter-Howells et al., 1999). Zn-rich phyllosilicate and (Zn,Al)-hydrotalcite have been identified or inferred in contaminated soil and sediment from bulk and polarized EXAFS analysis (Manceau et al., 2000; Isaure et al., 2002; Juillot et al., 2003; Manceau et al., 2004), but their existence had never been ascertained directly by micrometer-scale analysis of a natural sample, whose original texture was preserved.

3.2 Quantification of Zn species at the macroscopic scale

Fractional amounts of the seven Zn species in the bulk samples were determined next by least-squares fitting the powder EXAFS spectra with linear combinations of the EXAFS spectra for each Zn species. The EXAFS spectra of all nine substrates and a selection of Fourier transforms are shown in Figures 11 and 12.

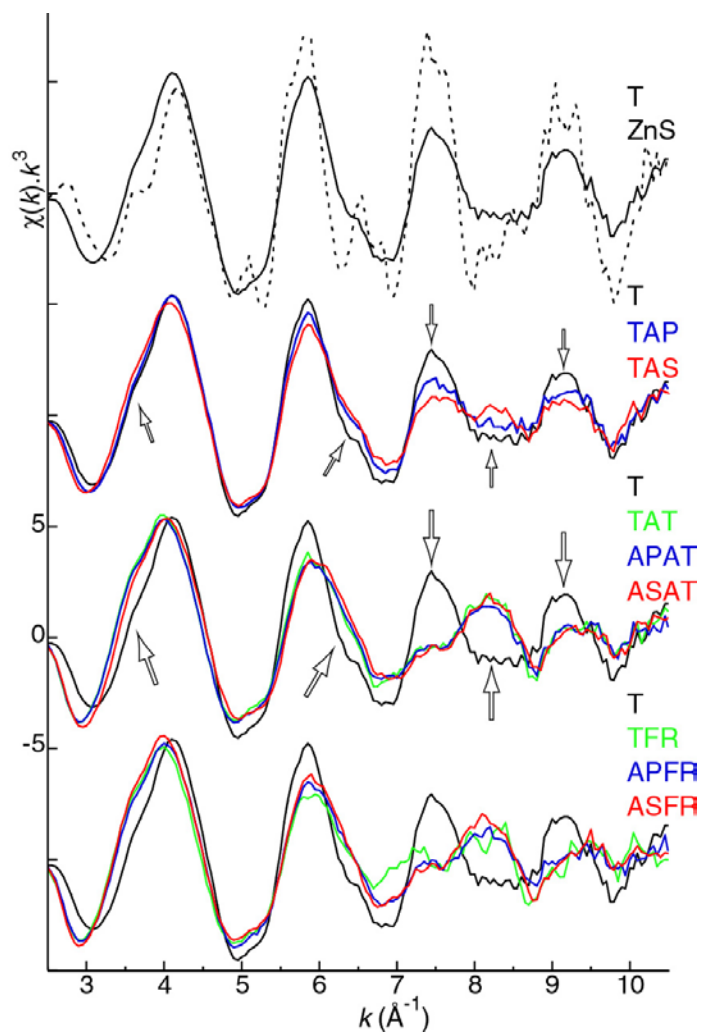


Fig. 11. Zn K-edge powder EXAFS spectra of samples described in Table 3. Arrows point to spectral modifications caused by mineral amendments and plants in comparison to the control sediment (T). These modifications are more pronounced in vegetated pots.

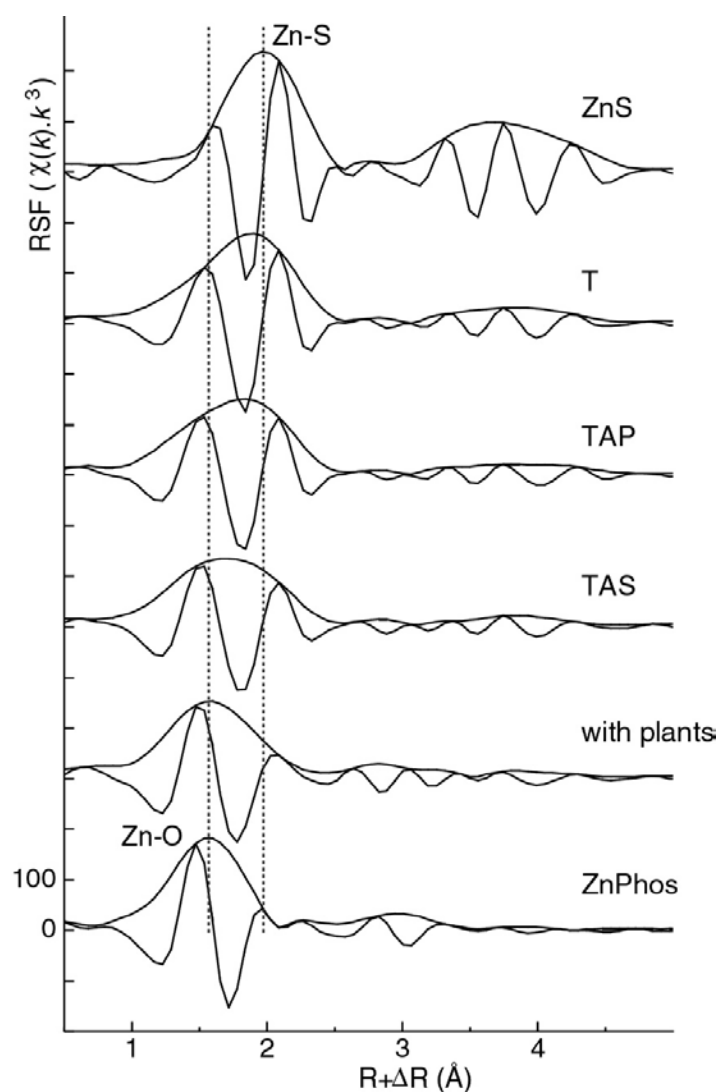


Fig. 12. Radial structure functions (RSFs) of the EXAFS spectra for the various types of substrates compared to RSFs for sphalerite (ZnS) and Zn-phosphate (ZnPhos). Only one RSF of the vegetated substrates is shown (ASAT) because they are all similar. The first peak position and imaginary part for the control sediment (T) are like ZnS (evidence for Zn-S atomic pairs), whereas they are like ZnPhos in the presence of plants (evidence for Zn-O atomic pairs). The TAP and TAS RSFs have an intermediate shape.

The spectra for the control (T) and amended (TAP and TAS) sediments are similar and almost in phase with ZnS. The two first oscillations of TAP and TAS are larger and the following two less intense relative to the T spectrum. Also, a hump at 8.2 \AA^{-1} is observed in the amended sample spectra. These spectral evolutions are more marked in TAS than in TAP. The spectra for all the vegetated substrates are almost superimposed, which means that amendments did not modify significantly the Zn speciation. The whole set of bulk spectra clearly belongs to a pseudobinary system, in which one end-member is the T spectrum and the other is the vegetated sample spectra. The observed spectral evolution can be rationalized by conjecturing that plants and amendments decreased the proportion of a pre-existing Zn species and concomitantly either induced the formation of a new species or increased the amount of a pre-existing species. The shift in frequency of the treated sample spectra relative to the initial (T) spectrum is consistent with replacement of sulfur by oxygen ligands in the Zn coordination sphere, as demonstrated in Figure 12 by the progressive shift to lower distance of the first RSF peak. All these observations suggest that, (1) ZnS is the predominant Zn species in T, (2) the amendments induced a limited oxidation of ZnS, and (3) plants increased the extent of ZnS oxidation. The fact that the vegetated sample spectra are independent of the presence of amendment indicates that the effect of plants prevails over the effect of amendments. In the next section, spectral simulations will be performed to determine whether the disappearance of ZnS is accompanied by the formation of a new Zn species.

3.2.1. Simulation of bulk EXAFS spectra by LSF

The T spectrum was reproduced satisfactorily with a combination of ZnS, ZnFh and ZnHyd/ZnKer, in proportions of ~50 % (mole ratio of total Zn), 40 % and 10-20 %, respectively (estimated accuracy 10% of the total Zn) (Fig. 13). Adding a fourth component did not improve significantly the fit quality. The two simulations obtained with either ZnHyd or ZnKer210 gave similar results ($R = 0.21$ and $R = 0.24$, respectively). As discussed previously, differentiating these two species is difficult in a mixture, and even more so when they are minor components (~ 16 and 12 %, respectively). Here, the best fit will be retained, and this pool will be referred to as “ZnKer/ZnHyd”. The amended sediments (TAP and TAS) contain less ZnS (~40 and 30 %, respectively) and ZnFh (~20 %) than the untreated sediment (T sample), but contain ZnPhos (~ 30-40%) (Fig. 14 and 15). The ZnKer/ZnHyd fraction is almost constant (~ 15-20 % of total Zn). These results indicate that the addition of AP or AS amendments favored the formation of ZnPhos at the expense of ZnS and ZnFh.

In the vegetated pots, the proportion of ZnS ranges from 0 to ~10 %, depending on the sample. This amount can be approximated as zero as the upper value is comparable to the uncertainty. Supporting evidence for the oxidation of ZnS comes from the detection of gypsum (CaSO_4) in the vegetated sediment samples by X-ray diffraction (data not shown). The ZnPhos and ZnKer/ZnHyd pools are more abundant in the presence of plants (~40-60 % and ~20-40 %, respectively), and the proportion of ZnFh is not significantly different from the TAP and TAS samples (~20 %). Thus, plants increased the oxidation rate of ZnS, and Zn released in the sediment solution was predominantly immobilized as ZnPhos and ZnKer/ZnHyd. These variations in the relative proportions of Zn species truly correspond to a redistribution of Zn among different phases because the total concentration of Zn remained constant in all the experiment pots. This was verified by monitoring the composition of solutions collected at the bottom of the pots, which showed that less than 0.2 % of total Zn was leached out (Bert et al., 2003), and also by measuring the amount of Zn exported into the plants, which was negligible relative to the amount of metal in the substrates.

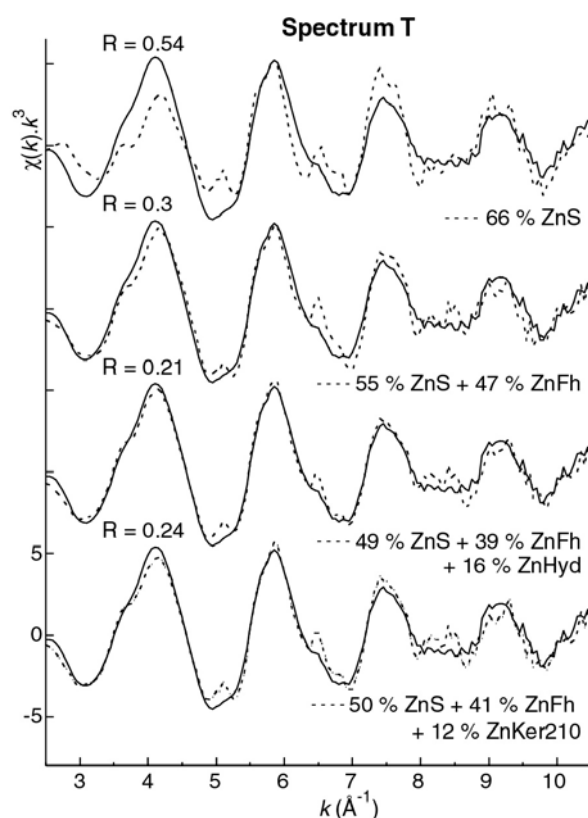


Fig. 13. Zn K-edge powder-EXAFS spectrum of the bulk sediment (T, solid line) with one-, two- and three-component fits using ZnS, ZnFh, ZnHyd, and ZnKer210 (dotted line). The use of either ZnHyd or ZnKer210 as third component yielded a similar fit quality.

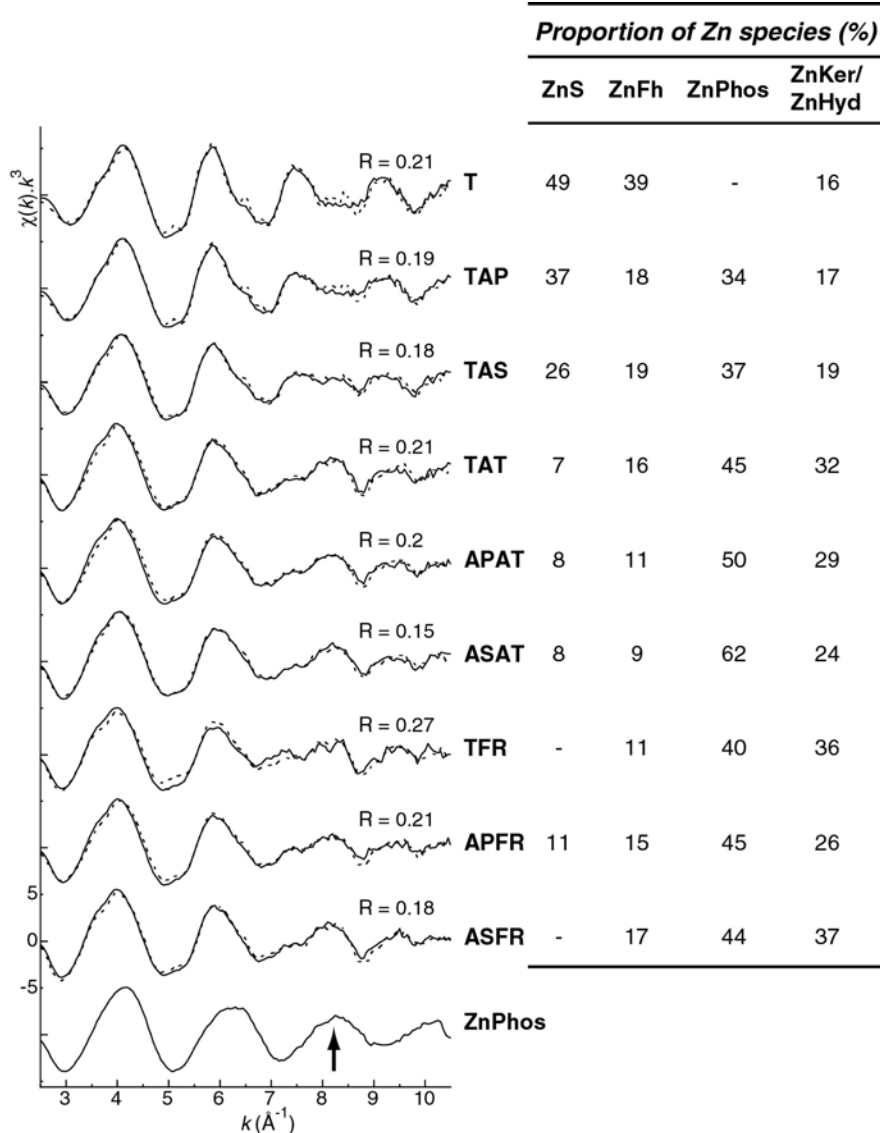


Fig. 14. Zn K-edge spectra of the various bulk samples (solid lines) with their best simulations (dotted lines). The accuracy on the proportion of species is estimated to 10 % of the total amount of zinc.

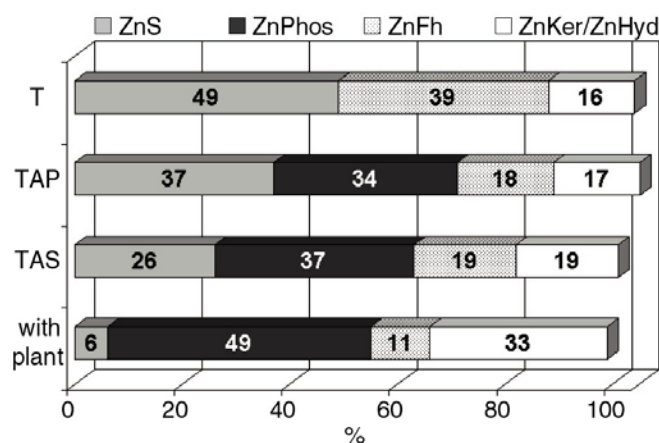


Fig. 15. Fractional amounts of Zn species in the bulk samples. Percentages reported in the row "with plants" are averaged over all the various vegetated samples.

3.2.2. Conclusion of the analysis of the bulk samples

Of the seven Zn species detected at the micrometer scale, two of them (gahnite and franklinite) were not detected by bulk analysis. The control sediment (T) contains mainly sphalerite, and also ZnFh and ZnKer/ZnHyd that presumably result from the weathering of sphalerite after the sediment dredging. These same species are present in all the treated sediment samples but in variable proportions, and a new species, modeled by the ZnPhos reference, is present. In order to test the idea that the bulk samples could be understood as pseudobinary mixtures, PCA was performed on the table of compositions shown in Figure 14. We considered each set of four fractions (of ZnS, ZnFh, ZnPhos, and ZnKer/ZnHyd) as a "spectrum" and asked how best to represent them as weighted sums of two basis "spectra". All compositions could be reproduced to better than 10% (maximum error in any fraction) using the following compositions for the end-members:

Mixture 1: 4% ZnS, 12% ZnFh, 52% ZnPhos, 32% ZnKer/ZnHyd

Mixture 2: 55% ZnS, 36% ZnFh, 0% ZnPhos, 9% ZnKer/ZnHyd.

These component compositions were derived by taking linear combinations of the abstract components delivered by the PCA program, such that neither component had a negative fraction of any of the four reference compounds, and such that the amount of Mixture 2 in the vegetated soil was around zero and not highly negative. The results of this fit are shown in Table 4.

In the sediments amended with AP or AS, one third to one half of the sphalerite was oxidized, the proportion of ZnFh decreased relative to the control pot, and ZnPhos was formed. In vegetated pots, the sphalerite oxidation was almost completed and ZnPhos became the main Zn phase followed by ZnKer/ZnHyd. The Zn speciation was independent of the plant species, and the effect of plants on ZnS oxidation was stronger than the effect of amendments. In addition, there is no cooperative effect between plants and amendments on ZnS oxidation because the addition of amendments to the vegetated pots did not hasten the oxidation of ZnS.

Table 4. Pseudobinary composition analysis on bulk spectra. Rows above the dotted line refer to unvegetated samples.

Sample	% Mixture 1	% Mixture 2	Sum (%)	Max. error (%)
T	8	94	102	6
TAP	57	52	109	7
TAS	65	38	103	5
TAT	91	8	99	3
APAT	95	4	99	2
ASAT	107	-1	106	10
TFR	88	-3	85	9
APFR	85	13	97	1
ASFR	95	0	95	7

4. DISCUSSION

4.1. Effect of amendments on Zn speciation

The amendments accelerated the oxidation of sphalerite and modified the speciation of Zn in secondary phases. The chemical characteristics of AS and AP help understand the transformation of Zn speciation. For AS, the lime contained in this material can increase the pH and, hence, facilitate Zn immobilization by precipitation and co-precipitation of metal-(oxyhydr)oxides (Dimitrova and Mehanjiev, 2000; Knox et al., 2001), and sorption or complexation on inorganic or organic constituents. The iron phases present in AS (calcium ferrite, wustite, and magnetite) can be weathered to Fe-(oxyhydr)oxides, thereby increasing the overall sorption capacity of the sediment. Finally, the release of phosphorous by AS can lead to the precipitation of metal-phosphate. The pH increased slightly at the beginning of the experiment (0.5 pH unit), and then returned to the values measured in the other pots, which were between 6.5 and 7.5 (Bert et al., 2003). Therefore, this parameter alone likely does not explain the observed effects. The second possibility can be disregarded also because the proportion of Zn-sorbed ferrihydrite is lower in the AS-treated sediment than in the control. Note that this was also the case for the other amended and vegetated pots. The reason for this depletion is unclear. The third mechanism is the most likely because the formation of Zn-phosphate upon addition of AS has been demonstrated without ambiguity. The exact nature of

this Zn-phosphate could not be established precisely, but the featureless shape of its EXAFS spectrum suggests that this phase is either poorly crystalline or a Zn-sorption surface complex. To our knowledge, the formation of a Zn-phosphate species from phosphorous contained in AS slag is documented here for the first time, and it provides a molecular-scale understanding of the mechanism by which this slag material can reduce the mobility of metals in amended natural matrices.

In contrast to AS, the AP amendment consists of a pure phosphate mineral and, therefore, the formation of Zn-phosphate was expected. The precipitation of sparingly soluble Pb-phosphates, namely Pb hydroxy- and chloro-pyromorphite ($K_{sp}=10^{-63.1}$ and $10^{-84.4}$, respectively; Nriagu, 1984), after the addition of AP, has been extensively reported from laboratory experiments under medium to moderately acidic conditions (Ma et al., 1993; Lower et al., 1998; Valsami-Jones et al., 1998; Zhang and Ryan, 1999). The formation in contaminated soils of insoluble lead compounds following AP addition has been suggested (Greman et al., 2001; Seaman et al., 2001) and demonstrated (Laperche et al., 1997; Ryan et al., 2001). Fewer works have been undertaken on other potentially hazardous elements, but the precipitation of metal phosphate compounds (e.g., Ni, Zn, Cd) was suggested from laboratory and field studies (Valsami-Jones et al., 1998; Greman et al., 2001; Seaman et al., 2001), although these compounds are more soluble than Pb-phosphates. When Zn^{2+} is added to AP suspension, laboratory experiments showed that this element reacts with AP or the solute species resulting from its dissolution (Xu and Schwartz, 1994; Peaudecerf, 2002), as confirmed in this study (see section 2.1.3). The formation of hopeite ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) (Fuierer et al., 1994; Lusvardi et al., 2002), scholzite ($CaZn_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$) (Lusvardi et al., 2002) and the analogous version of libethenite with Zn substituting for Cu ($Zn_2(PO_4)OH$) (Misra and Bowen, 1981) were documented as reaction products between dissolved HPO_4^{3-} from AP and solution Zn^{2+} . The nature of the neoformed Zn-phosphate depends on the ion activities in solution, primarily on $[Zn^{2+}]_{aq}$ and $[HPO_4^{2-}]_{aq}$, but also $[Ca^{2+}]_{aq}$ since scholzite is a mixed Ca-Zn phosphate (Fuierer et al., 1994; Xu and Schwartz, 1994) and, in addition, on the proton activity since the dissolution rate of AP is pH-dependent (section 2.1.3, and Valsami-Jones et al., 1998). The formation of Zn-libethenite can be excluded in our case because this mineral was formed in Misra and Bowen's experiments (1981) for Zn concentrations ranging from 3250 to 26000 mg L⁻¹, in excess by three to four orders of magnitude of Zn concentrations measured in the pore waters (5 to 30 mg L⁻¹). The formation of hopeite was ruled out by our EXAFS analysis, and in particular by target transformation of this reference spectrum and the simulation of μ EXAFS spectra. More generally, the precipitation of a pure Zn-phosphate solid is unlikely according to equilibrium

thermodynamic calculations, which show that the immense majority of sediment solutions were undersaturated, and some at near-saturation, with respect to the homogeneous precipitation of Zn-phosphate (see last section). Although the exact nature of the Zn-phosphate species is unknown, this work suggests that Zn reacted with apatite crystallites to form either a poorly crystalline surface precipitate or a sorption complex similar to that of our laboratory-derived surrogate at pH 5 (i.e., ZnPhos).

The sediment amended with AP (TAP) is three to four times richer in P than the AS amended sediment (TAS), yet the amount of Zn-phosphate is similar in the two pots. This can be explained by the low solubility of hydroxylapatite at the pH of the sediment in the pot (Valsami-Jones et al. (2001). In contrast, P contained in AS can be readily released from the slag as observed by Martin (1991). As suggested by Laperche et al. (1996), our results indicate that the immobilization of metals by AP can be limited, or even inefficient, when the matrix is neutral or alkaline.

4.2 Effects of plants on Zn speciation

The conversion of ZnS to oxygenated forms was faster in the presence of plants than with the amendments alone. Several processes can be invoked to explain this difference. The intrusion of roots in the sediment likely increased dissolved oxygen (P_{O_2}) by increasing the water drainage and aeration of the sediment (Marseille et al., 2000; Bert et al., 2003). This effect probably prevailed over the effect of root respiration which conversely depletes the rhizosphere (i.e., the volume of soil affected by plant activity) in O_2 and enriches it in CO_2 (Asady and Smucker, 1989; Marschner, 1995; Hinsinger et al., 2003). Some micro-organisms, such as *Thiobacillus sp.*, draw their energy from the oxidation of sulfides (Francis et al., 1989; Qureshi et al., 2003); their action on metal mobility was shown on similar sediments (Lors et al., 2004). Since these strains are naturally present in sediments, and because microbial activity is stimulated in the rhizosphere owing to the flux of organic molecules and mineral nutrients, micro-organisms may have contributed to the increase of the ZnS oxidation rate (Bert et al., 2003). Finally, plant metabolism may have enhanced the weathering of ZnS since sulfur is an essential element for plant growth (Marschner, 1995). Also, graminaceous plants can exude phytosiderophores to take Fe from minerals when there is a dissolved Fe deficiency (Römheld and Marschner, 1990; Marschner, 1991). Since these organic ligands have also a high affinity for Zn (Zhang et al., 1989), their role in ZnS dissolution is possible. The relatively low Fe content of the sediment (2.4 %) compared to the average value of French soils (3.6 %; Baize, 2000) supports this hypothesis.

This study shows that plants direct the formation of Zn phosphate, and that the addition of P-containing amendments to the vegetated pots does not enhance this effect. This result can be explained by the high P content of the sediment (0.7 % compared to an average value of 0.05% in soils; Lindsay et al., 1989). Two mechanisms can be inferred to account for the higher amount of Zn-phosphate in the presence of plants. We have seen before that plants accelerate ZnS oxidation and, hence, the release of Zn^{2+} to solution. Geochemical thermodynamic modeling showed that metal-phosphates act as controlling solids for the equilibrium concentration of Zn^{2+} in leachates from mine tailings (Eusden et al., 2002). Therefore, the enhanced release of Zn^{2+} from ZnS by plants may have driven its chemical immobilization by phosphate. According to this mechanism, ZnS acts as a Zn donor and phosphate as a Zn acceptor, with Zn donation being catalyzed by plants.

The second mechanism involves the dissolution of phosphate minerals initially contained in the sediment by plants. According to this mechanism, plants would have favored the formation of Zn-phosphate by increasing the equilibrium concentration of both Zn^{2+} and PO_4^{3-} ions into the rhizosphere. Since phosphorous is one of the lowest mobile elements in soils (Hinsinger, 1998), plants have developed active mechanisms to increase its bioavailability, such as the exudation of protons (Bertrand et al., 1999; Neumann et al., 1999) and of organic acids and anions (Marschner, 1995; Zhuang et al., 1997; Neumann et al., 1999). The occurrence of HPO_4^{2-} anions in pore water may also be explained by the instability of phosphate-containing minerals initially present in the sediment. In anoxic sediments, phosphates are often speciated as strengite ($\text{FePO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$) and vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8$) (Berner, 1981; Lindsay et al., 1989; De Rooij and Gerrits, 1995). Ferrous minerals are unstable in oxic environments and the aeration of the sediment in contact with the atmosphere probably contributed to the release of phosphate to solution after the oxidation of ferrous to ferric iron. As for ZnS, plants may have hastened this oxidation process.

Plants also increased the amount of ZnKer/ZnHyd in the sediment (~ 20-40 % compared to ~ 10-20 % without plants). This phenomenon, which was observed in the six vegetated pots (TAT, TFR, ASAT, ASFR, APAT and APFR), suggests that plants increased the solution concentration of Mg, Al and Si, in addition to Zn. Silicate minerals, whose dissolution rate has been shown to be enhanced by biota (White, 1995; Barker et al., 1998; Banfield et al., 1999), are the main source of Mg, Al and Si. The role of plants on mineral dissolution was investigated for plagioclase (Berner, 1995; Bormann et al., 1998; Hinsinger et al., 2001), hordblende (Bormann et al., 1998) and biotite (Hinsinger et al., 1992; Bormann et al., 1998). Laboratory experiments on simplified systems were complemented by real world studies of the mineralogy of the rhizosphere (Kodama et al., 1994; Courchesne and Gobran,

1997; Nordborg and Olsson, 1999; Egli et al., 2003). Some mechanisms highlighted by these studies include the depletion of amphibole (Courchesne and Gobran, 1997; Nordborg and Olsson, 1999), the vermiculitization of biotite (Nordborg and Olsson, 1999), and the formation of minute vermiculite particles near and on the root surface (Kodama et al., 1994). These silicates contain essential nutrients for plants, such as Ca, Mg and K, and the increase in concentration of Al and Si in the rhizosphere can be regarded as a side effect from plant nutrition.

4.3 Thermodynamic stability of Zn-hydrotalcite, Zn-phyllsilicate and Zn-phosphate

EXAFS results showed that zinc is present in three solid phases, kerolite-like trioctahedral phyllosilicate, (Zn,Al)-hydrotalcite and phosphate. We now calculate whether the aqueous concentration of Zn is saturated with respect to these three solids in order to evaluate their formation mechanism, and specifically if they may have precipitated homogeneously in the sediment solution or if heterogeneous precipitation dominated.

The chemical stability of the three Zn phases was assessed by comparing their solubilities under equilibrium conditions to the measured, calculated or estimated activities of their component species: Zn^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , OH^- , HPO_4^{2-} , HCO_3^- and $\text{Si}(\text{OH})_4$. Calculations were performed using the Phreeqc code (Parkhurst and Appelo, 1999) using the Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) thermodynamic database (Wolery, 1992), except for Zn and Al hydrolysis constants (Baes and Mesmer, 1976), constants of aqueous Zn-carbonate species (Fouillac and Criaud, 1984), and other solubility constants listed in Table 2. A 0.05 M ionic strength was used for the calculation of activity coefficients. This value was estimated from the experimental average $[\text{Ca}]_{\text{aq}}$ value ($\sim 10 \text{ mmol L}^{-1}$) (Fig. 16c). The aqueous concentrations of Zn, Al, OH^- , and PO_4^{3-} in the pore solutions of experiment pots were measured every three weeks. Measured $[\text{Al}]_{\text{aq}}$ was always below the $3 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ detection limit, thus we considered that a lower limit for the (Al^{3+}) activity was determined by the solubility product of gibbsite ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$). The total concentration of inorganic carbonate was estimated from the open reactor conditions: soil pCO_2 is at minimum equal to the atmospheric pCO_2 ($10^{-3.5} \text{ atm.}$), and may reach $10^{-1.5} \text{ atm.}$ under extreme conditions (Reardon et al., 1979; Brook et al., 1983). Rapid gas exchange, and thus non-extreme conditions, probably occurred in the seeded pots since relatively rapid desiccation and crack formation were observed. Therefore, we considered that the pCO_2 partial pressure of $10^{-2.5} \text{ atm.}$ was a reasonable upper bound limit. Finally, in most terrestrial waters, the $[\text{Si}(\text{OH})_4]_{\text{aq}}$ value is bounded by the solubility of well crystallized and amorphous SiO_2 polymorphs and,

consistently, a high and low concentration limit of 0.1 and 1 mmol L⁻¹ were considered in the simulations (Davies and Dewiest, 1966; Rimstidt and Barnes, 1980; Rimstidt, 1997).

The analyzed solution compositions from the pot experiments were plotted in [Zn]_{aq} - pH equilibrium diagrams for the various solid phases. Calculated saturation concentrations of [Zn]_{aq} for Zn hydroxide and hydrotalcite exceed all experimental [Zn]_{aq} values (Fig. 16a). Consequently, these solids are not expected to form under chemical equilibrium conditions. Hydrozincite (Zn₅(OH)₆(CO₃)₂), smithsonite (ZnCO₃), and ZnCO₃·H₂O may have formed in some samples assuming high pCO₂ (10^{-2.5} atm.) conditions. At lower pCO₂, their formation is less likely. Hydrozincite and zinc carbonates, which may have controlled Zn solubility in a few samples, were not detected by EXAFS spectroscopy. Conversely, hydrotalcite could not form in any samples at thermodynamic equilibrium, and this inference remained valid even when congruent dissolution of hydrotalcite was assumed, i.e. for conditions where the formation of gibbsite and the consequent depletion of dissolved Al(III) was omitted from the calculation (data not shown), or when pCO₂ was raised one order of magnitude and gibbsite precipitation allowed.

Experimental [PO₄]_{aq} values range between about 10^{-5.5} and 10^{-5.0} mol L⁻¹ (Fig. 16b). The equilibrium curves for hopeite and scholzite calculated for the two extreme experimental [PO₄]_{aq} values go through a number of experimental [Zn]_{aq} values, indicating that pot solutions were either slightly under- or over-saturated relative to these Zn-phosphate phases. In this calculation, the equilibrium [Zn]_{aq} values were probably underestimated because the total dissolved phosphorus was considered to be equal to all reactive orthophosphate. Nevertheless, our experimental data suggest that the sediment solutions were in general saturated with respect to the formation of well-crystallized Zn-phosphate solids, and we consider that the solution analyses provide support for the possible homogeneous precipitation of this phase in the sediment. Of course, surface sorption of Zn on phosphate minerals and surface precipitation of a poorly-crystalline Zn-phosphate phase, which were inferred from EXAFS results, are also consistent with our thermodynamic calculations since these uptake mechanisms occur below the saturation limit of well-crystalline solids.

The solubility of Zn-kerolite was estimated by Manceau et al. (2000). The calculated Zn solubility of this phase is lower than that of the other solids, and theoretical equilibrium and experimental [Zn]_{aq} values fall in the same range of concentration. Since the accuracy of the solubility product for this phase is relatively low, the saturation concentration of Zn was calculated by increasing the constant by six logarithmic units (i.e., K_{ZnKer} = 14 instead of 8), and assuming that [Si(OH)₄] was bounded by the solubility of quartz (Si_{low} = 0.1 mmol L⁻¹) or amorphous silica (Si_{high} = 1 mmol L⁻¹). Pot solutions are saturated when K_{ZnKer} = 8 and

$[\text{Si}(\text{OH})_4]$ is controlled by the dissolution of amorphous silica (Fig. 16c). Decreasing the solubility constant to the lower bound limit led to strong oversaturation of Zn with respect to Zn-kerolite (not shown). The solution became progressively undersaturated when the solubility constant was increased to 14 and the amount of dissolved silica was set at equilibrium with amorphous silica. In these calculations, the soil kerolite was assumed to be purely dioctahedral and devoid of Mg and Al. However, we know from EXAFS spectroscopy that the neoformed kerolite-like mineral contains Mg (and possibly Al) and, hence, has a different solubility product from the pure Zn kerolite considered here. The solubility product of Zn-Mg kerolites is unknown, but it is certainly lower than that of the pure end-member (i.e., ZnKer 300), otherwise the synthesis of mixed Zn-(Mg,Al) solids would not be possible (Zn would not have mixed with Mg/Al at the atomic scale). This calculation shows that the solubility limit of the Zn-rich (Zn,Mg)-kerolite phase identified by EXAFS spectroscopy (ZnKer210) was reached at least temporarily and in all pots. Therefore, we conclude that this phase is thermodynamically stable under the experimental conditions.

In summary, equilibrium thermodynamic calculations showed that the chemical compositions of pot solutions are consistent with the formation of high Zn trioctahedral phyllosilicate and phosphate, but not with the precipitation of (Zn,Al)-hydrotalcite. In the conditions of our experiments, hydrotalcite ($\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot (\text{CO}_3)_{0.5}$) is thermodynamically unstable with respect to hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6 \cdot (\text{CO}_3)_2$) and smithonite (ZnCO_3) and, consequently, this solid should not form in our sediment nor, by extrapolation, in the surficial environment at near-neutral pH. However, its presence in slightly alkaline and acidic natural matrices has been established here by micro-EXAFS and was suggested previously by chemical treatment and bulk EXAFS analysis (Voegelin et al., 2002; Juillot et al., 2003). Therefore, hydrotalcite formation ought to result from heterogeneous precipitation since precipitate nuclei have a lower interfacial energy on a sorbent surface than in solution. For example, Trainor et al. (2000) observed the formation of (Zn,Al)-hydrotalcite upon Zn sorption on alumina in conditions of undersaturation with respect to the homogeneous precipitation of Zn solids, and similar results were obtained with nickel and cobalt on the same or other Al-containing substrates (Espinose De La Caillerie et al., 1995; Scheidegger et al., 1997; Scheckel et al., 2000; Elzinga and Sparks, 2001). This phenomenon can be rationalized by considering that the activity of Al is higher in the immediate vicinity of an aluminous solid and, consequently, that the metal activity required for the formation of hydrotalcite is lower. Figure 16a shows that gibbsite, whose solubility is several orders lower than hydrotalcite at $\text{pH} < 8$, may act as a nucleation substrate for the heterogeneous nucleation and precipitation of hydrotalcite. Another possible aluminous substrate is Al octahedral

interlayer sheets in smectite and vermiculite clays (Chen et al., 2001; Marques et al., 2002; Scheinost et al., 2002; Manceau et al., 2004).

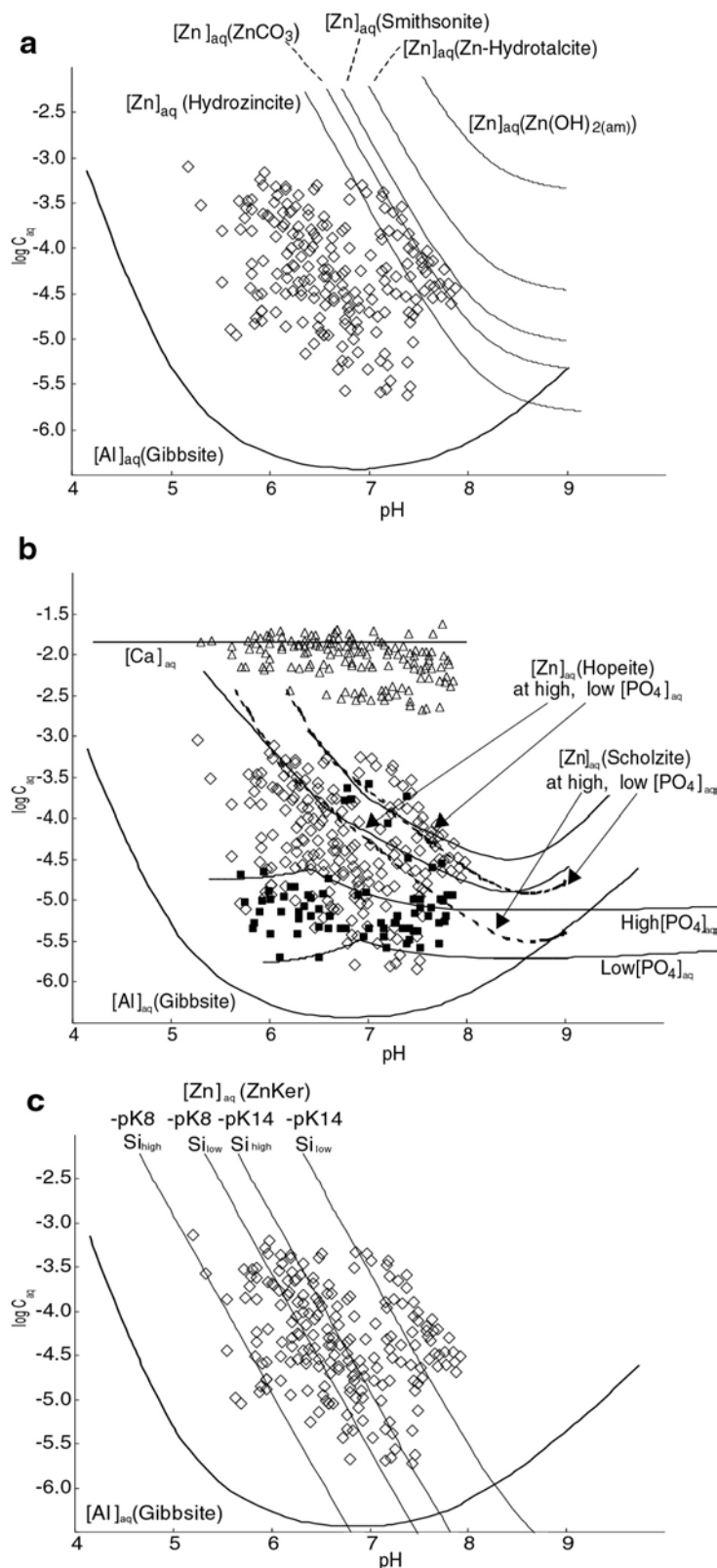


Fig. 16. (a) Experimental aqueous Zn (\diamond), Ca (\triangle) and P (\blacksquare) concentrations compared to saturation concentrations of Zn for Zn hydroxide, hydrotalcite and Zn carbonate at equilibrium $p\text{CO}_2$ concentration of $10^{-2.5}$ atm., (b) saturation concentration of Zn for hopeite

and scholzite, and (c) for Zn-kerolite (solid lines). In b), low and high Zn saturation concentrations were calculated for a low and high limit of phosphate concentration estimated from experimental data. In c), the saturation concentration of Zn was calculated for 0.1 (Si_{low}) and 1.0 (Si_{high}) mmol L⁻¹ Si(OH)₄ concentrations and two solubility constants for Zn-kerolite. The saturation concentration of Al in equilibrium with gibbsite is given in all figures for calibration purposes between the three plots.

5. CONCLUDING REMARKS

After two years of phytostabilization, zinc sulfide, which is unstable under atmospheric conditions, was almost completely dissolved in the presence of plants, and Zn was immobilized as phosphate and, to a lesser extent, as Zn-phyllsilicate and/or (Zn,Al)-hydrotalcite. During this period, less than 0.2 % of the total amount of Zn was exported in percolating waters collected under the pots (Bert et al., 2003) owing to the low solubility of the neoformed Zn-containing phases. Although P-containing mineral amendments were not necessary to form Zn-phosphate, increasing artificially the amount of soluble phosphorous is recommended to prevent its deficiency if the Zn to P ratio in the treated soil or sediment is high. Adding phosphorous amendments may also help to reduce the sediment phytotoxicity, especially at the beginning of its vegetation when the most mobile fraction of Zn can be transferred easily to plants. One should bear in mind, however, that the solubility of phosphorous from a given amendment depends on the pH of the treated matrix, and that the richest P amendment is not necessarily the most efficient one.

This work illustrates the usefulness of combining electron microscopy and state-of-the-art X-ray synchrotron-based techniques and data analysis to scrutinize and quantify the chemical forms of metals in heterogeneous and complex natural matrix. Application of these techniques allowed us to detect the formation of Zn-phosphate, to show that its formation was catalyzed by plants, and specifically by the rhizosphere activity, and to quantify the mineralogical transformations caused by the treatment process (i.e., phytostabilization). However, the rhizosphere is a complex multi-parameter biogeochemical system, and the key mechanisms responsible for the enhanced ZnS dissolution and formation of secondary Zn precipitates and mineral surface sorption complexes remain unclear. In future studies, laterally resolved X-ray techniques, such as μ SXRF, μ EXAFS and μ XRD, will be particularly helpful to shed light on these questions.

Acknowledgment – B. Girondelot and F. Marseille are thanked for the set up of pot experiments, and water collection and analyses. Frederic Goldschmidt is acknowledged for his assistance during the MEB analyses, O. Proux, J.L. Hazemann, J.J. Menthonnex, and B. Lanson for their assistance during EXAFS measurements, M. Lanson for her help in the preparation of sample references, and P. Hinsinger for insightful discussions. Experiment design benefited from discussions in the European PHYTODEC program. The CNRS, which supports the French-CRG program at ESRF, and the ALS, are acknowledged for the provision of beamtime. The research at the ALS was supported by the Director, Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Materials Sciences Division of the U.S. Department of Energy, under Contract No. DE-AC03-76SF00098.

REFERENCES

- Asady G. H. and Smucker A. J. M. (1989) Compaction and root modifications of soil aeration. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **53**, 251-254.
- Baes C.F. and Mesmer R.E. (1976) *The hydrolysis of cations*. John Wiley & Sons, New York.
- Baize D. (2000) Teneurs en "métaux lourds" dans les sols français. *Courrier de l'environnement de l'INRA* **22**(39), 39-54.
- Banfield J. F., Barker W. W., Welch S. A., and Taunton A. (1999) Biological impact on mineral dissolution : application of the lichen model to understanding mineral weathering in the rhizosphere. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **96**, 3404-3411.
- Barker W. W., Welch S. A., Chu S., and Banfield J. F. (1998) Experimental observations of the effects of bacteria on aluminosilicate weathering. *Am. Mineral.* **83**, 1551-1563.
- Berner R. A. (1981) A new classification of sedimentary environment. *J. Sed. Petrol.* **51**, 359-365.
- Berner R. A. (1995) Chemical weathering and its effect on atmospheric CO₂ and climate. In *Chemical weathering rates of silicate minerals*, Vol. 31 (eds. A. F. White and S. L. Brantley), pp. 565-583. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, Washington.
- Bert V., Girondelot B., Marseille F., and Laboudigue A. (2003) Use of vegetation and amendment for re-vegetation and stabilisation of a metal-polluted dredged sediment deposit. Mesocosm experiments and field trial. *Proc. 7th Intern. Conf. on the*

- Biogeochem. of Trace Elements*, Uppsala (Sweden), 108-109.
- Berti W. R. and Cunningham S. D. (2000) Phytostabilization of metals. In *Phytoremediation of toxic metals: using plants to cleaning up the environment* (eds. I. Raskin and B. D. Ensley), pp. 71-88. John Wiley & Sons, inc., New York.
- Bertrand I., Hinsinger P., Jaillard B., and Arvieu J. C. (1999) Dynamics of phosphorus in the rhizosphere of maize and rape grown on synthetic, phosphated calcite and goethite. *Plant and Soil* **211**, 111-119.
- Boisson-Gruppen J. (1999) Réhabilitation des sols pollués en éléments traces par des amendements minéraux. Faisabilité et durabilité d'après la mobilité des éléments et la phytotoxicité du sol. Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, France.
- Bormann B. T., Wang D., Bormann F. H., Benoit G., April R., and Snyder M. C. (1998) Rapid, plant-induced weathering in an aggrading experimental ecosystem. *Biogeochem.* **43**, 129-155.
- Brook G. A., Folkoff M. E., and Box E. O. (1983) A world model of soil carbon dioxide. *Earth Surf. Proc.* **8**, 79-88.
- Calmano W., Mangold S., and Welter E. (2001) An XAFS investigation of the artefacts caused by sequential extraction analyses of Pb-contaminated soils. *Fres. J. Anal. Chem.* **371**, 823-830.
- Carroll S. A., O'Day P. A., and Piechowki M. (1998) Rock-water interactions controlling zinc, cadmium, and lead concentrations in surface waters and sediments, U. S. tri-state mining district. 2. Geochemical interpretation. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 956-965.
- Cauwenberg P. and Maes A. (1997) Influence of oxidation on sequential chemical extraction of dredged river sludge. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* **68**, 47-57.
- Cauwenberg P., Verdonck F., and Maes A. (1998) Flotation as a remediation technique for heavily polluted dredged material. 1. A feasibility study. *Sci. Total Environ.* **209**, 113-119.
- Chen Z.S., Tsou T.C., Asio V.B., and Tsai C.C. (2001) Genesis of inceptisols on a volcanic landscape in Taiwan. *Soil Sci.* **166**, 255-266.
- Chlopecka A. and Adriano D. (1996) Mimicked in-situ stabilization of metals in a cropped soil: bioavailability and chemical form of zinc. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 3294-3303.
- Cotter-Howells J. and Caporn S. (1996) Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. *Appl. Geochem.* **11**, 335-342.

- Cotter-Howells J., Champness P. E., and Charnock J. M. (1999) Mineralogy of Pb-P grains in the roots of *Agrostis capillaris* L. by ATEM and EXAFS. *Mineral. Mag.* **63**, 777-789.
- Courchesne F. and Gobran G. R. (1997) Mineralogical variations of bulk and rhizosphere soils from a Norway spruce stand. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **61**, 1245-1249.
- Cunningham S. D., Berti W. R., and Huang J. W. (1995) Phytoremediation of contaminated soils. *Trends in Biotechnol.* **13**, 393-397.
- Davies S. N. and DeWiest R. C. M. (1966) *Hydrogeology*. John Wiley & Sons, New York.
- Davis A. and Atkins D. (2001) Metal distribution in Clark Fork river sediments. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 3501-3506.
- De Rooij N. M. and Gerrits H. J. (1995) The transport of pollutants from a sludge disposal site. *Europ. Wat. Pollut. Control* **5**(5), 43-55.
- Dimitrova S. V. and Mehanjiev D. R. (2000) Interaction of blast-furnace slag with heavy metal ions in water solutions. *Wat. Res.* **34**, 1957-1961.
- Egli M., Mirabella A., Sartori G., and Fitze P. (2003) Weathering rates as function of climate: results from a climosequence of the Val Geneva (Trentino, Italian Alps). *Geoderma* **111**, 99-121.
- Elzinga E. J. and Sparks D. L. (2001) Reaction condition effects on nickel sorption mechanisms in illite-water suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **65**, 94-101.
- Espinose de la Caillerie J. B. D., Kermarec M., and Clause O. (1995) Impregnation of gamma-alumina with Ni(II) or Co(II) ions at neutral pH: Hydrotalcite-type coprecipitate formation and characterization. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 11471-11481.
- Eusden J. D., Gallagher L., Eighmy T. T., Crannell B. S., Krzanowski J. R., Butler L. G., Cartledge F. K., Emery E. F., Shaw E. L., and Francis C. A. (2002) Petrographic and spectroscopic characterization of phosphate-stabilized mine tailings from Leadville, Colorado. *Waste Manag.* **22**, 117-135.
- Fajtl J., Kabrna M., Tichy R., and Ledvina R. (2002) Environmental risks associated with aeration of a freshwater sediment exposed to mine drainage water. *Env. Geology* **41**, 563-570.
- Fouillac C. and Criaud A. (1984) Carbonate and bicarbonate trace metal complexes: Critical reevaluation of stability constants. *Geochemi. J.* **18**, 297-303.
- Francis A. J., Dodge C., Rose A. W., and Ramirez A. J. (1989) Aerobic and anaerobic microbial dissolution of toxic metals from coal wastes: Mechanism of action. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 435-441.

- Fuierer T. A., Lore M., Puckett S. A., and Nancollas G. H. (1994) A mineralization adsorption and mobility study of hydroxyapatite surfaces in the presence of zinc and magnesium ions. *Langmuir* **10**, 4721-4725.
- Greman H., Persolja J., Lobnik F., and Lestan D. (2001) Modifying lead, zinc and cadmium bioavailability in soil by apatite and EDTA addition. *Fres. Environ. Bul.* **10**, 727-730.
- Hamon R. E., McLaughling M. J., and Cozens G. (2002) Mechanisms of attenuation of metal availability in In situ remediation treatments. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3991-3996.
- Hazemann J. L., Nayouf K., and Debergevin F. (1995) Modelization by finite-elements of sagittal focusing. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **B97**, 547-550.
- Hinsinger P., Jaillard B. D., and Dufey J. E. (1992) Rapid weathering of a trioctahedral mica by roots of ryegrass. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **56**, 977-982.
- Hinsinger P. (1998) How do plant roots acquire mineral nutriments? Chemical processes involved in the rhizosphere. *Adv. Agron.* **64**, 225-265.
- Hinsinger P., Barros O., Benedetti M., Noack-Y, and Callot-G. (2001) Plant-induced weathering of a basaltic rock: Experimental evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 137-152.
- Hinsinger P., Plassard C., Tang C., and Jaillard B. (2003) Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints : a review. *Plant and Soil* **248**, 43-59.
- Isaure M. P., Laboudigue A., Manceau A., Sarret G., Tiffreau C., Trocellier P., Lamble G., Hazemann J. L., and Chateigner D. (2002) Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by μ -PIXE, μ -SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 1549-1567.
- Isaure M.P., Manceau A., Geoffroy N., Laboudigue A., Tamura N., Marcus M.A. (2004) Zinc mobility and speciation in soil covered by contaminated dredged sediment using micrometer-scale and bulk-averaging X-ray fluorescence, absorption and diffraction techniques. Submitted.
- Johnson C. A. and Glasser F. P. (2003) Hydrotalcite-like minerals ($M_2Al(OH)_6(CO_3)_{0.5}.xH_2O$, where $M=Mg, Zn, Co, Ni$) in the environment: Synthesis, characterization and thermodynamic stability. *Clays Clay Miner.* **51**, 1-8.
- Juillot F., Morin G., Ildefonse P., Trainor T., Benedetti M., Galois L., Calas G., and Brown G. (2003) Occurrence of Zn/Al hydrotalcite in smelter-impacted soils from northern

- France: Evidence from EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *Am. Mineral.* **88**, 509-526.
- Kersten M. and Förstner U. (1986) Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Wat. Sci. Tech.* **18**, 121-130.
- Kirpichtchikova T., Manceau A., Lanson B., Sarret G., Marcus M. A., and Jacquet T. (2003) Speciation and mobility of heavy metals (Zn, Cu, Pb) in soil contaminated by sewage irrigation. *J. Phys.* **107**, 695-698.
- Knox A. S., Seaman J. C., Mench M. J., and Vangronsveld J. (2001) Remediation of metal and radionuclides contaminated soils by in situ stabilization techniques. In *Environmental restoration of metals-contaminated* (eds. I. K. Iskandar), pp. 21-60. CRC Press LLC.
- Kodama H., Nelson S., Yang A. F., and Kohyama N. (1994) Mineralogy of rhizospheric and non-rhizospheric soils in corn fields. *Clays Clay Miner.* **42**, 755-763.
- Laperche V., Traina S. J., Gaddam P., and Logan T. J. (1996) Chemical and mineralogical characterization of Pb in a contaminated soil: Reactions with synthetic apatite. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 3321-3326.
- Laperche V., Logan T. J., Gaddam P., and Traina S. J. (1997) Effect of apatite amendments on plant uptake of lead from contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2745-2753.
- Li Y. M. and Chaney R. L. (1998) Case studies in the field-industrial sites : phytostabilization of zinc-smelter contaminated sites : the Palmerton case. In *Metal-contaminated soils : in situ inactivation and phytoremediation* (eds. J. Vangronsveld and S. D. Cunningham), pp. 211-216. Springer Verlag, Berlin.
- Lindsay W. L., Vlek P. L. G., and Chien S. H. (1989) Phosphate minerals. In *Minerals in soil environment* (eds. J. B. Dixon and S. B. Weed), pp. 1089-1130. *Soil Sci. Soc. Am.*, Madison.
- Lors C., Tiffreau C., and Laboudigue A. (2004) Effects of bacterial activities on the release of heavy metals from contaminated dredged sediments. Submitted.
- Lower S. K., Maurice P. A., and Traina S. J. (1998) Simultaneous dissolution of hydroxylapatite and precipitation of hydroxypyromorphite : Direct evidence of homogeneous nucleation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 1773-1780.
- Lusvardi G., Menabue L., and Saladini M. (2002) Reactivity of biological and synthetic hydroxylapatite towards Zn(II) ion, solid-liquid investigations. *J. of Materials Sci : Materials in Medicine* **13**, 91-98.

- Ma Q. Y., Traina S. J., Logan T. J., and Ryan J. A. (1993) In situ lead immobilization by apatite. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1803-1810.
- Maes A., Vanthuyne M., Cauwenberg P., and Engels B. (2003) Metal partitioning in a sulfidic canal sediment: metal solubility as a function of pH combined with EDTA extraction in anoxic conditions. *Sci. Total Environ.* **312**, 181-193.
- Manceau A., Chateigner D., and Gates W. P. (1998) Polarized EXAFS, distance-valence least-squares modeling (DVLS), and quantitative texture analysis approaches to the structural refinement of Garfield nontronite. *Phys. Chem. Miner.* **25**, 347-365.
- Manceau A., Schlegel M. L., Nagy K. L., and Charlet L. (1999) Evidence for the formation of trioctahedral clay upon sorption of Co^{2+} on quartz. *J. Coll. Interf. Sci.* **220**, 181-197.
- Manceau A., Lanson B., Schlegel M. L., Hargé J. C., Musso M., Eybert-Bérard L., Hazemann J. L., Chateigner D., and Lambelle G. M. (2000) Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Am. J. Sci.* **300**, 289-343.
- Manceau A., Marcus M. A., and Tamura N. (2002a) Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science*, Vol. 49 (eds. P. Fenter, M. Rivers, N. Sturchio, and S. Sutton), pp. 341-428. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, Washington.
- Manceau A., Tamura N., Marcus M., MacDowell A., Celestre R., Sublett R., Sposito G., and Padmore H. (2002b) Deciphering Ni sequestration in soil ferromanganese nodules by combining X-ray fluorescence, absorption, and diffraction at micrometer scales of resolution. *Am. Mineral.* **87**, 1494-1499.
- Manceau A., Tamura N., Celestre R., MacDowell A., Geoffroy N., Sposito G., and Padmore H. (2003) Molecular-scale speciation of Zn and Ni in soil ferromanganese nodules from loess soils of the Mississippi Basin. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 75-80.
- Manceau A., Marcus M., Tamura N., Proux O., Geoffroy N., and Lanson B. (2004) Natural speciation of Zn at the micrometer scale in a clayey soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 2467-2483.
- Marcus M., MacDowell A.A., Celestre R., Manceau A., Miller T., Padmore H.A., Sublett R.E. (2004) Beamline 10.3.2 at ALS: a hard X-ray microprobe for environmental and materials sciences. *J. Synch. Rad.* **11**, 239-247.

- Marques J.J., Teixeira W.G., Schulze D.G., and Curi N. (2002) Mineralogy of soils with unusually high exchangeable Al from the western Amazon Region. *Clay Min.* **37**, 651-661.
- Marschner H. (1991) Root-induced changes in the availability of micronutrients in the rhizosphere. In *Plants roots. The hidden half* (eds. Y. Waisel, A. Eshel, and U. Kafafi), pp. 503-528, New York.
- Marschner H. (1995) *Mineral Nutrition of Higher Plants. Second edition*. Academic press, London.
- Marseille F., Tiffreau C., Laboudigue A., and Lecomte P. (2000) Impact of vegetation on the mobility and bioavailability of trace elements in a dredged sediment deposit; a greenhouse study. *Agronomie* **20**, 547-556.
- Martin P. (1991) Evolution et distribution de la fertilité phosphorique dans les agrosystèmes prairiaux : conséquences en matière de diagnostique. Ph.D. thesis, I.N.P.L, Nancy (France).
- Mench M., Didier V. L., Löffler M., Gomez A., and Masson P. (1994a) A mimicked in situ remediation study of metal-contaminated soils with emphasis on cadmium and lead. *J. Environ. Qual.* **23**, 58-63.
- Mench M., Vangronsveld J., Didier V., and Clijsters H. (1994b) Evaluation of metal mobility, plant availability and immobilisation by chemical agents in a limed-silty soil. *Environ. pollution* **86**, 279-286.
- Mench M. J., Manceau A., Vangronsveld J., Clijsters H., and Mocquot B. (2000) Capacity of soil amendments in lowering the phytoavailability of sludge-borne zinc. *Agronomie* **20**, 383-397.
- Mench M., Bussière S., Boisson-Gruppen J., Castaing E., Vangronsveld J., Ruttens A., De Koe T., Bleeker P., Assunção A., and Manceau A. (2003a) Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after *in situ* treatments. *Plant and Soil* **249**, 187-202.
- Mench M., Vangronsveld J., Lepp N. W., Ruttens A., Bleeker P., and Geebelen W. (2003b) Soil amendments for attenuating trace element exposure. In *Natural attenuation of trace element availability in soils*. (eds. R. Hamon and M. McLaughling), pp. in press.
- Misra D. N. and Bowen R. L. (1981) Interaction of zinc ions with hydroxylapatite. In *Adsorption from aqueous solutions* (eds. P. H. Tewari), pp. 179-192.

- Motelica H. M., Naylor C., Zhang H., and Davison W. (2003) Simultaneous release of metals and sulfide in lacustrine sediment. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 4374-4381.
- Neuhausler U., Feng H., and Jones K. W. (2003) Characterization of sulfur in New York New Jersey waterway sediment. *J. Phys. IV* **104**, 439-442.
- Neumann G., Massonneau A., Martinoia E., and Römheld V. (1999) Physiological adaptations to phosphorus deficiency during proteoid root development in white lupin. *Planta* **208**, 373-382.
- Nordborg F. and Olsson S. (1999) Changes in soil mineralogy and exchangeable cation pools in stands of norway spruce planted on former pasture land. *Plant and Soil* **207**, 219-229.
- Nriagu J. O. (1984) Formation and stability of base metal phosphates in soils and sediments. In *Phosphate Minerals* (eds. J. O. Nriagu and P. B. Moore), pp. 318-329,. Springer Verlag, New York.
- O'Day P., Carrol S. A., and Waychunas G. A. (1998) Rock-Water interactions controlling zinc, cadmium, and lead concentrations in surface waters and sediments, US tri-state mining district. 1. Molecular identification using X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 943-955.
- O'Day P., Caroll S. A., Randall S., Martinelli R. E., Anderson S. L., Jelinski J., and Knezovich J. P. (2000) Metal speciation and bioavailability in contaminated estuary sediments, Alameda naval air station, California. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3665-3673.
- Osan J., Kurunczi S., Torok S., and Van Grieken R. (2002) X-Ray analysis of riverbank sediment of the Tisza (Hungary): identification of particles from a mine pollution event. *Spectrochim. Acta Part B Atomic Spec.* **57**, 413-422.
- Ostergren J. D., Brown G. E., Parks G. A., and Tingle T. N. (1999) Quantitative speciation of lead in selected tailings from Leadville, Co. *Environ. Sci. technol.* **33**, 1627-1636.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. (1999) User's guide to PHREEQC (Version 2). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 310 p.
- Peaudecerf A. (2002) Influence de cations sorbés sur la dissolution de l'apatite - approches microscopique et macroscopique. Ph.D. thesis, University of J. Fourier, France.

- Preis W. and Gamsjäger H. (2001) (Solid + solute) phase equilibria in aqueous solution. XIII. Thermodynamic properties of hydrozincite and predominance diagrams for ($\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$). *J. Chem. Therm.* **33**, 803–819.
- Qureshi S., Richards B. K., Hay A. G., Tsai C. C., Mc Bride M. B., Baveye P., and Steenhuis T. S. (2003) Effect of microbial activity on trace element release from sewage sludge. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 3361-3366.
- Reardon E. J., Allison G. B., and Fritz P. (1979) Seasonal chemical and isotopic variations of soil CO_2 at Trout Creek, Ontario. *J. Hydrol.* **43**, 355-371.
- Ressler T., Wong J., Roos J., and Smith I. L. (2000) Quantitative speciation of Mn-bearing particulates emitted from autos burning (methylcyclopentadienyl) manganese tricarbonyl-added gasolines using XANES spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 950-958.
- Rimstidt J. D. and Barnes H. L. (1980) The kinetics of silica-water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1683-1699.
- Rimstidt J. D. (1997) Quartz solubility at low temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 2553-2558.
- Roberts D., Scheinost A., and Sparks D. (2002) Zinc speciation in a smelter-contaminated soil profile using bulk and microspectroscopic techniques. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1742-1750.
- Römheld V. and Marschner H. (1990) Genotypical differences among graminaceous species in release of phytosiderophores and uptake of iron phytosiderophores. *Plant and Soil* **123**, 147-153.
- Ryan J. A., Zhang P., Hesterberg D., Chou J., and Sayers D. E. (2001) Formation of chloropyromorphite in a lead-contaminated soil amended with hydroxylapatite. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 3798-3803.
- Sappin-Didier V. (1995) Utilisation de composés inorganiques pour diminuer les flux de métaux dans deux agrosystèmes pollués : étude des mécanismes impliqués par l'emploi d'un composé du fer. Ph.D. thesis, University of Bordeaux I, France.
- Sarret G. (1998) Biogéochimie structurale du zinc et du plomb par spectroscopie EXAFS: Interactions avec des acides humiques, des parois cellulaires de champignon et des lichens. Ph.D. thesis, University J. Fourier, Grenoble, France.

- Sarret G., Schroeder W. H., Marcus M. A., Geoffroy N., and Manceau A. (2003) Localization and speciation of Zn in mycorrhized roots by μ SXRF and μ EXAFS. *J. Phys. IV* **107**, 1193-1196.
- Sarret G., Balesdent J., Bouziri L., Garnier J. M., Marcus M. A., Geoffroy N., Panfili F., and Manceau A. (2004) Zn speciation in the organic horizon of a contaminated soil by micro X-ray fluorescence, micro and powder EXAFS spectroscopy and isotopic dilution. *Environ. Sci. Technol.*, in press.
- Scheckel K. G., Scheinost A. C., Ford R. G., and Sparks D. L. (2000) Stability of layered Ni hydroxide surface precipitates - A dissolution kinetics study. *Geoch. Cosmoch. Acta.* **64**, 2727-2735.
- Scheidegger A. M., Lamble G. M., and Sparks D. L. (1997) Spectroscopic evidence for the formation of mixed-cation hydroxide phases upon metal sorption on clays and aluminum oxides. *J. Coll. Interf. Sci.* **186**, 118-128.
- Scheinost A. C., Kretzschmar R., Pfister S., and Roberts D. R. (2002) Combining selective sequential extractions, x-ray absorption spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 5021-5028.
- Schlegel M. L., Manceau A., Charlet L., Chateigner D., and Hazemann J. L. (2001) Sorption of metal ions on clay minerals. III. Nucleation and growth of Zn phyllosilicate on the edges of hectorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 4155-4170..
- Seaman J. C., Arey J. S., and Bertsch P. M. (2001) Immobilization of nickel and other metals in contaminated sediments by hydroxyapatite addition. *J. Environ. Qual.* **30**, 460-469.
- Sinaj S., Frossard E., Fardeau J. C., Lhote F., and Morel J. L. (1994) Observation directe de l'altération de scories de déphosphoration après incorporation dans un sol acide cultivé. In *C. R. Acad. Sci. Paris, t. 319, série II*, pp. 1207-1214.
- Smith R. M. and Martell A. E. (1976) *Critical stability constants*. Vol. 4. Inorganic complexes. Plenum Press. New York and London.
- Spannagel P., Gerardin R., Jeannot F., and Evrard O. (1997) Analyse et caractérisation approfondies d'une scorie d'aciérie issue de fonte hématite. *Revue Métallurgique-CIT, Mars 1997*, 347-357.
- Thiry M. and Van Oort F. (1999) Les phases minérales majeures et mineures d'une friche industrielle de métallurgie des métaux non-ferreux : Etat d'altération, évolution géochimique et devenir des métaux polluants du site de Mortagne-du-Nord. In *spéciation des métaux dans le sol*, pp. 108-135. Publications Ecrin, Paris.

- Thiry M., Huet-Taillanter S., and Schmitt J. M. (2002) La friche industrielle de Mortagne-du-Nord (59) - I - Prospection du site, composition des scories, hydrochimie, hydrologie et estimation des flux. *Bull. Soc. Géol. France* **173**, 369-381.
- Trainor P. T., Brown Jr. G. E., and Parks G. A. (2000) Adsorption and precipitation of aqueous Zn(II) on alumina powders. *J. Coll. Interf. Sci.* **231**, 359-372.
- Valsami-Jones E., Ragnarsdottir K. V., Putnisc A., Bosbach D., Kempb A. J., and Cresseya G. (1998) The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2–7. *Chem. Geology* **151**, 215-233.
- Vangronsveld J., Sterckx J., Van Assche F., and Clijsters H. (1995a) Rehabilitation studies on an old non-ferrous waste dumping ground: effects of revegetation and metal immobilization by beringite. *J. Geochem. Explor.* **52**, 221-229.
- Vangronsveld J., Van Assche F., and Clijsters H. (1995b) Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: in situ metal immobilization and revegetation. *Environ. Pollution* **87**, 51-59.
- Vangronsveld J. (1998) Case studies in the field-industrial sites : phytostabilization of zinc-smelter contaminated sites : the Lommel-Maatheid case. In *Metal-contaminated soils : in situ inactivation and phytoremediation* (eds. J. Vangronsveld and S. D. Cunningham), pp. 211-216. Springer Verlag, Berlin.
- Voegelin A., Scheinost A. C., Bühlmann K., Barmettler K., and Kretzschmar R. (2002) Slow formation and dissolution of Zn precipitates in soil: A combined column transport and XAFS study. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3749-3754.
- Wasserman S. R. (1997) The analysis of mixtures: application of principal component analysis to XAS spectra. *J. Phys. IV* **7**, 203-205.
- Wasserman S. R., Allen P. G., Shuh D. K., Bucher J. J., and Edelstein N. M. (1999) EXAFS and principal component analysis : a new shell game. *J. Synchro. Rad.* **6**, 284-286.
- Webb S., Leppard G., and Gaillard J. (2000) Zinc speciation in a contaminated aquatic environment: Characterization of environmental particles by analytical electron microscopy. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1926-1933.
- White A. F. (1995) Chemical weathering rates of silicate minerals in soils. In *Chemical weathering rates of silicate minerals*, Vol. 31 (eds. A. F. White and S. L. Brantley), pp. 407-462. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, Washington.

- Wolery T. (1992) EQ3/6. A software package for geochemical modelling of aqueous systems: package overview and installation guide (version 7.0), Technical Report UCRL- MA-110662 PT I ed., Lawrence Livermore National Laboratory, USA
- Xu Y. and Schwartz F. W. (1994) Sorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on hydroxyapatite surfaces. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1472-1480.
- Zhang F., Romheld V., and Marschner H. (1989) Effect of zinc deficiency in wheat on the release of zinc and iron mobilizing root exudates. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **152**, 205-210.
- Zhang P. and Ryan J. A. (1999) Transformation of Pb(II) from cerrusite to chloropyromorphite in the presence of hydroxylapatite under varying conditions of pH. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 625-630.
- Zhuang Y., Allen H. E., and Fu G. (1994) Effect of aeration of sediment on cadmium binding. *Environ. Tox. Chem.* **13**, 717-724.
- Zhuang F. S., Ma J., and Cao Y. P. (1997) Phosphorus deficiency enhances root exudation of low-molecular weight organic acids and utilization of sparingly soluble inorganic phosphates by radish and rape plants. *Plant and Soil* **196**, 261-264.

Chapitre V : Caractérisation des phases minérales présentes à la surface des racines

V. Chapitre V : Caractérisation des phases minérales présentes à la surface des racines

*Les plantes et les micro-organismes qui leur sont associés induisent des modifications physico-chimiques importantes dans le sol où elles vivent. Cela influe fortement la composition chimique de la solution du sol et peut conduire à la dissolution de certains minéraux dans la rhizosphère, mais aussi à la précipitation d'autres phases minérales dans la rhizosphère et à la surface des racines, comme par exemple des carbonates (Hinsinger, 1998), du gypse (Jungk, 1989), et même selon certains auteurs des phyllosilicates (Kodama et al., 1994; Egli et al., 2003) (voir revue bibliographique, chapitre I). Cotter-Howells et Caporn (1996) et Laperche et al. (1997) ont montré que l'apport de phosphates dans des sols contaminés induisait la précipitation de phosphates métallifères à la surface des racines d'*Agrostis tenuis* et *Sorghum bicolor* respectivement, et donc à la séquestration des métaux. Ces études sont à ma connaissance, les seuls travaux mettant en évidence le rôle des précipités racinaires de plantes terrestres dans le piégeage des métaux. Pour les plantes aquatiques vivant dans des milieux submergés en permanence ou de façon cyclique, la formation de dépôts d'oxyhydroxydes de fer et de manganèse à la surface des racines, connus sous le nom de «plaques», est abondamment relatée et étudiée dans la littérature. La précipitation de ces plaques est due à la capacité qu'ont les plantes aquatiques à libérer de l'oxygène au niveau des racines (Marschner, 1995), probablement combinée à l'action des micro-organismes (Emerson et al., 1999; Villalobos et al., 2003; Weiss et al., 2003). La formation de ces plaques, qui recouvrent partiellement ou entièrement les racines selon la teneur en fer et en manganèse du milieu (Otte et al., 1989; Zhang et al., 1998), pourrait traduire une adaptation à un stress environnemental imputé aux conditions réductrices du milieu. En effet, dans les milieux submergés où se développent ces plantes (généralement des sédiments), le fer (II) et le manganèse (II) sont fortement biodisponibles (voir chapitre I, paragraphe I.2.1.2) et leurs concentrations dans l'eau interstitielle peuvent atteindre des seuils toxiques pour la plante. La plaque forme a priori une barrière à l'entrée de ces cations dans les racines, et elle peut aussi piéger d'autres métaux et métalloïdes en milieu contaminé. Des éléments comme le plomb, le zinc (Ye et al., 1998; Hansel et al., 2001), le cuivre (Otte et al., 1989), et l'arsenic (Hansel et al., 2002) ont été trouvés associés à ces plaques d'oxyhydroxydes, ce qui pourrait ainsi limiter leur prélèvement par la plante. Cette hypothèse est supportée par la réduction de la phytotoxicité des métaux comme le cuivre et le nickel dans *Oryza sativa* (Greipsson et Crowder, 1992) et dans *Phragmites australis* (Batty et al., 2000), et du zinc dans *Oryza sativa* (Zhang et al., 1998), lorsque les racines sont recouvertes de plaques. Cependant d'autres études montrent que la formation de plaques ne limite pas l'entrée des métaux dans la plante. Cela a été démontré pour le cuivre et le zinc dans *Phragmites australis* (St-Cyr et Crowder, 1987), le cuivre, le nickel (Ye et al., 1997), le zinc et le plomb dans *Typha latifolia* (Ye et al., 1998). Même pour le fer (Benckiser et al., 1984; Crowder et Coltman, 1993) et le manganèse (Levan et Riha, 1986), la formation de ces plaques ne limite pas l'entrée de ces éléments dans la plante. Ces résultats contradictoires ne permettent pas d'établir si ces précipités jouent un rôle dans le phénomène de tolérance des métaux par les plantes. Par contre, il jouent certainement un rôle dans le piégeage des métaux, et présentent donc un intérêt pour la phytostabilisation des sédiments contaminés.*

L'objectif de ce chapitre est de déterminer si des phases riches en métaux se sont effectivement formées par adsorption et/ou co-précipitation à la surface des racines des plantes utilisées dans notre étude. Bien qu'il ne s'agisse pas de plantes aquatiques mais de plantes terrestres, elles ont été cultivées sur un sédiment (milieu humide et compact en début de culture). L'étude de Levan et Riha (1989) rapporte un cas où des plaques d'oxyhydroxydes manganèse / fer se sont formées à la surface des racines de plantes terrestres (des conifères) dans la partie du sol submergée. Nous verrons dans ce chapitre que ce phénomène a pu se produire dans notre cas.

V.1. Etude de la surface de racines lyophilisées par MEB-EDS

*Ce travail a été réalisé en début de thèse. Avant de restreindre l'étude à deux espèces végétales (*Festuca rubra* (FR), et *Agrostis tenuis* (AT)), des racines des autres espèces testées dans le programme PHYTODEC (*Deschampsia caespitosa* (DC) et *Salix viminalis* (SV)) ont été également analysées. Les racines ont été prélevées dans les différents mésocosmes au bout de sept mois de culture. Elles ont été ensuite lyophilisées puis analysées telles quelles grâce à un MEB-EDS environnemental.*

V.1.1. Les différents types de grains

L'étude par MEB-EDS de l'ensemble des racines lyophilisées (voir dénomination générale des échantillons chapitre II, Tab. II.2) révèle la présence de grains de taille micrométrique à leur surface. Le terme de "grain" est délibérément employé car il est *a priori* difficile de différencier les précipités racinaires des résidus du substrat qui ne seraient pas partis lors du lavage.

A partir de l'analyse EDS de 21 grains par échantillon racinaire en moyenne (soit environ 231 analyses), un classement de différents types de grains a pu être établi selon la composition chimique des grains analysés ; ils ont été regroupés en sept familles (Tab V.1). Des exemples d'analyses EDS de chaque type de grain sont montrés dans la figure V.1.

Tableau V.1 : Classement des différents types de grains observés à la surface des racines pour tous les échantillons.

Type	Élément dominant	Autres éléments parfois présents*	Métaux	Phases minérales présumées
1	Mn	Al, Ca, K, Si, Cl, P, S, Fe	Zn, Pb, Cu	oxyhydroxydes
2	Ca	Al, Si, P	traces de Zn, Fe, Cu	carbonates, calcite, apatites
3	Si	Al, K, Ca, P, Mg	Fe, parfois Ti, Zn	silicates, phyllosilicates
4	Fe	Si, Al, Ca, P	Cr, Ti, Ni, parfois traces de Cu et Zn	oxyhydroxydes
5	S	Al, Si, Fe, P	Ba, Cu, Zn	sulfates et/ou sulfures
6	K	P, Cl, K, Si, S, Na	Zn, Cu, parfois traces de Fe	-
7	Al	Ca, K, S, Si	parfois traces Zn, Cu, Fe	oxyhydroxydes

* la présence de C et O, due à la racine elle-même, est toujours détectée.

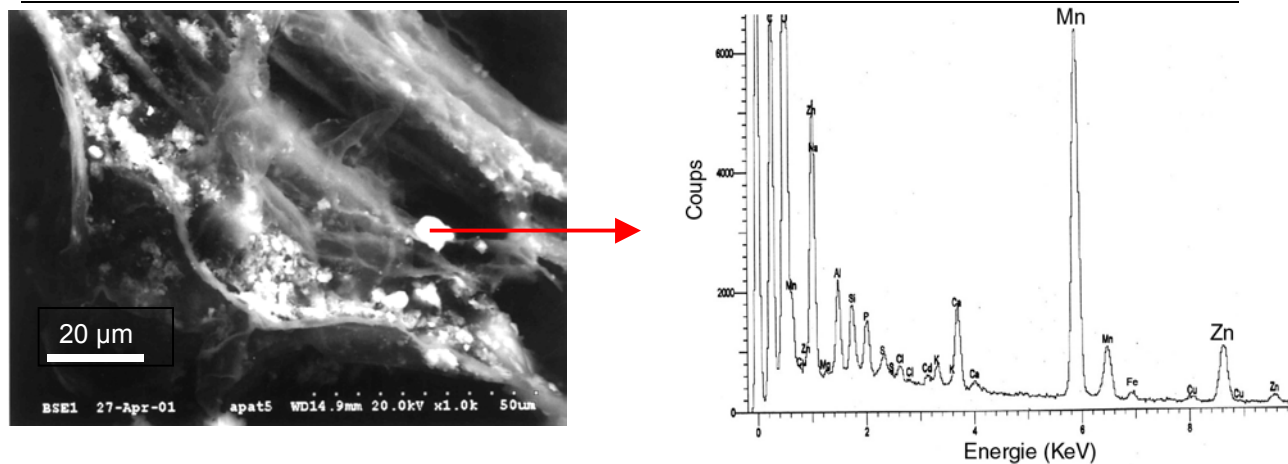


Figure V.1 a : Micrographie obtenue en électrons rétrodiffusés d'un grain présent à la surface d'*Agrostis tenuis* cultivée sur le sédiment amendé par de l'hydroxylapatite (échantillon APAT) et son spectre EDS. Ce grain appartient au type 1 (Mn), comme la plupart des grains visibles sur cette micrographie.

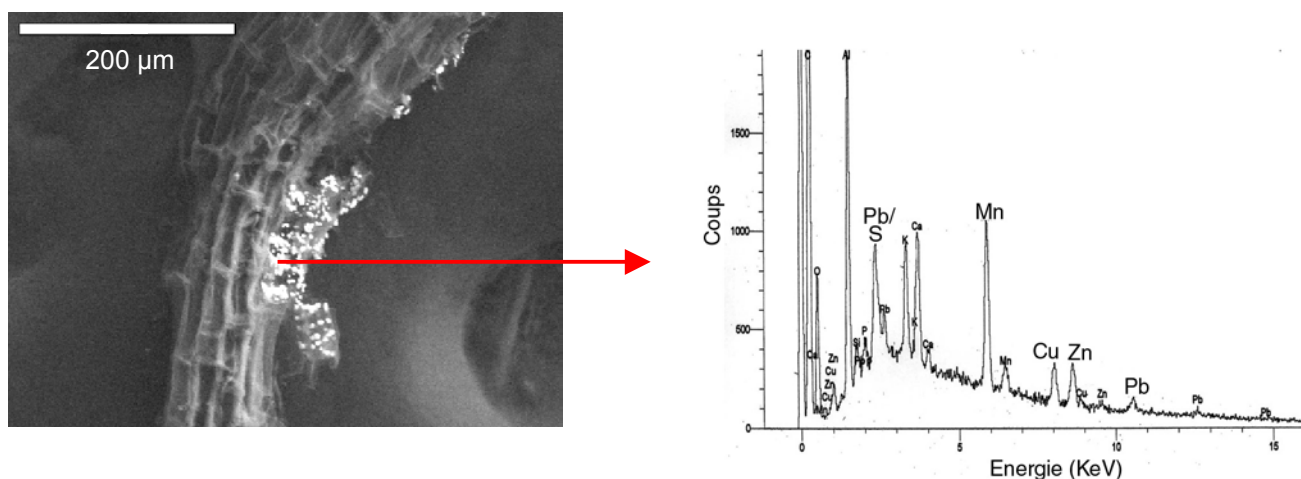


Figure V.1 a' : Micrographie (électrons rétrodiffusés) d'un des grains de forme nodulaire présent à la surface de *Festuca rubra* cultivée sur le sédiment non amendé (échantillon TFR) et son spectre EDS (type 1).

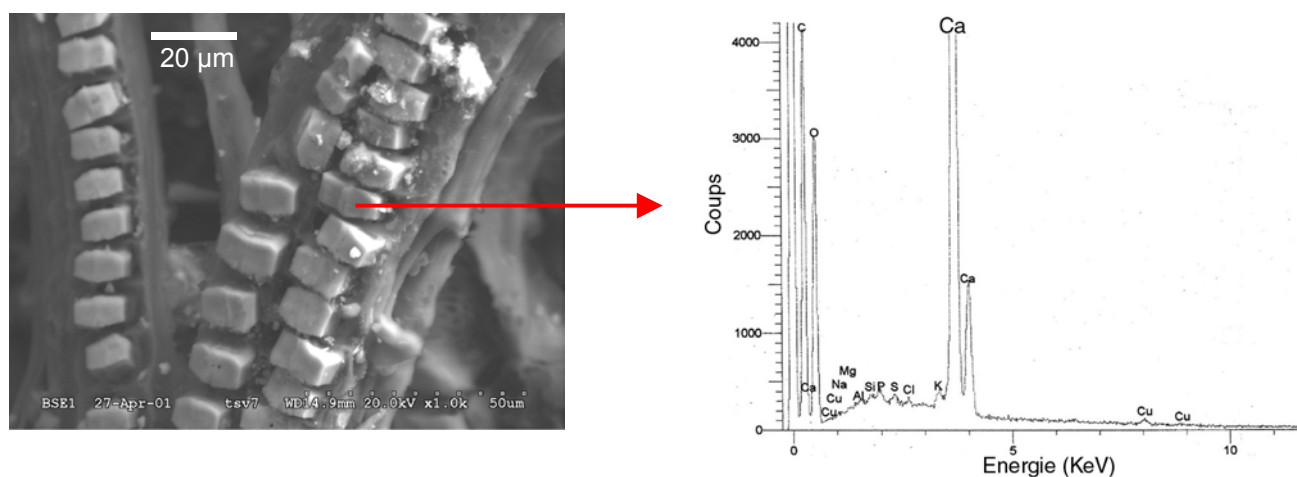


Figure V.1 b : Micrographie (électrons rétrodiffusés) d'un des grains présent à la surface de *Salix viminalis* cultivé sur le sédiment non amendé (échantillon TSV) et son spectre EDS (type 2 (Ca)).

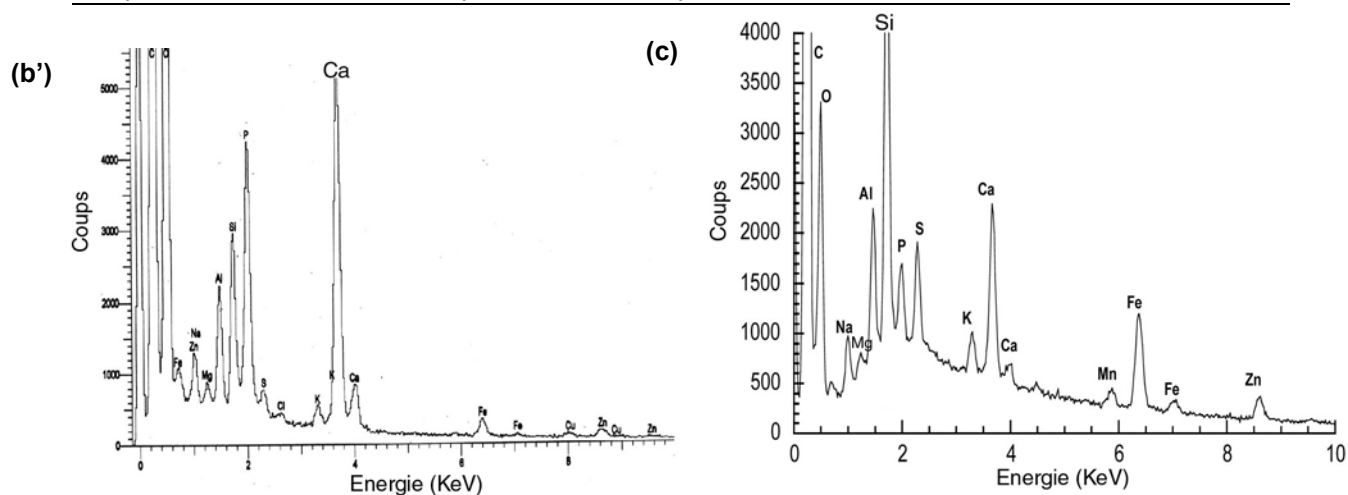


Figure V.I b' et c : Exemples de spectres EDS d'un grain d'apatite (type 2) et d'un grain de type 3 (Si).

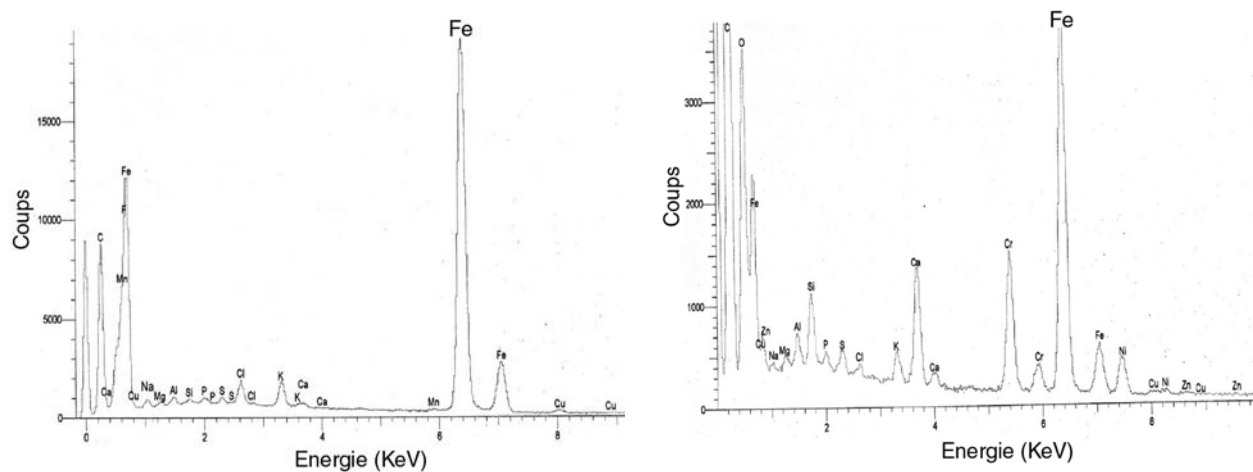


Figure V.I d : Exemples de spectres EDS de type 4 (Fe).

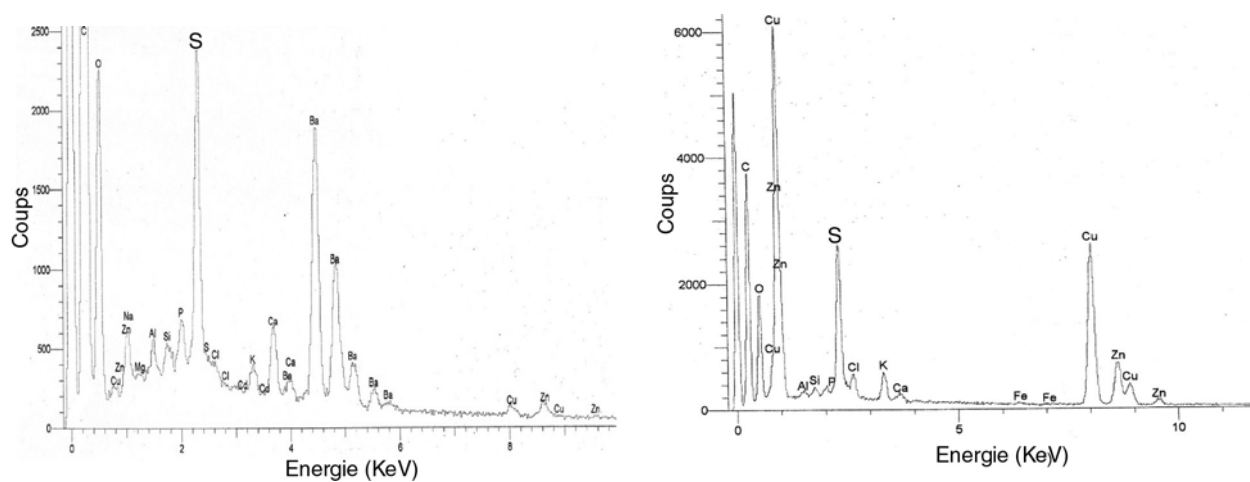


Figure V.I e : Exemples de spectres EDS de type 5 (S).

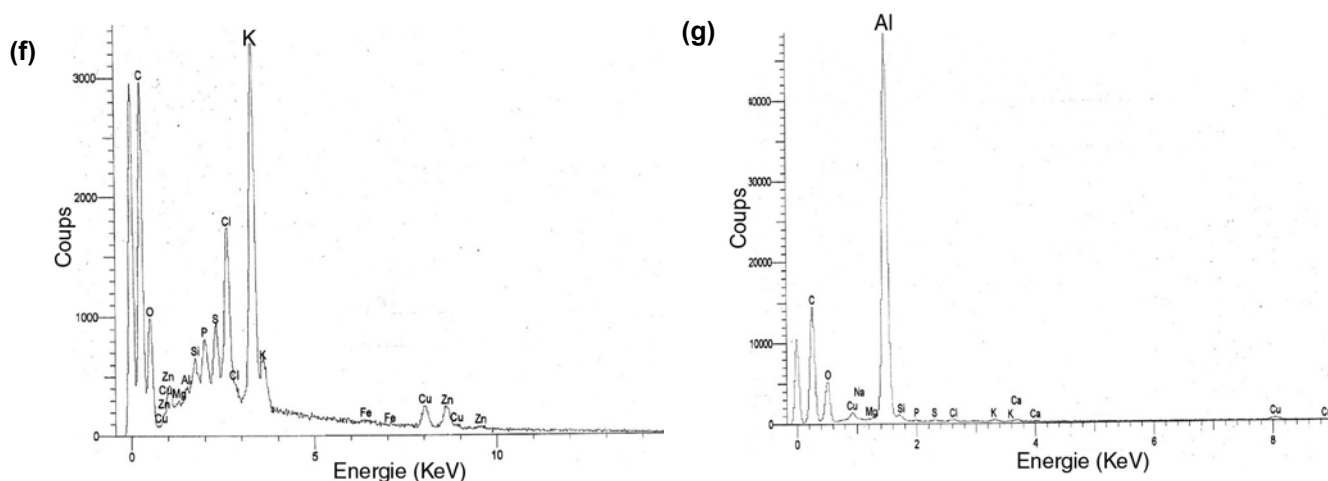


Figure V.1 f et g : Exemples de spectres EDS de type 6 (K) et 7 (Al), respectivement.

La plupart des grains ont une morphologie irrégulière se détachant bien de la surface des racines, et ne contiennent pas ou peu de zinc. Il s'agit certainement de minéraux adhérant aux racines (grains d'apatites pouvant provenir de l'AP ajoutée (Fig. V.1 b'), sulfures et / ou sulfates (Fig. V.1 e), silicates (Fig. V.1 c), etc ...). Les grains riches en fer (type 4) contiennent fréquemment des métaux comme le chrome, le titane et le nickel, mais peu ou pas de zinc. Parmi tous les types de grains observés, ceux riches en manganèse (type 1) contiennent systématiquement du zinc et d'après l'intensité des pics de fluorescence, en quantité beaucoup plus importante que les autres types de grains (Fig. V.1 a et a'). Du cuivre et du plomb ont également été détectés dans ces grains de manganèse, le plomb étant associé exclusivement à ce type de grains. Des cartographies élémentaires mettent en évidence une corrélation entre le manganèse, le zinc, et le plomb (Fig. V.2).

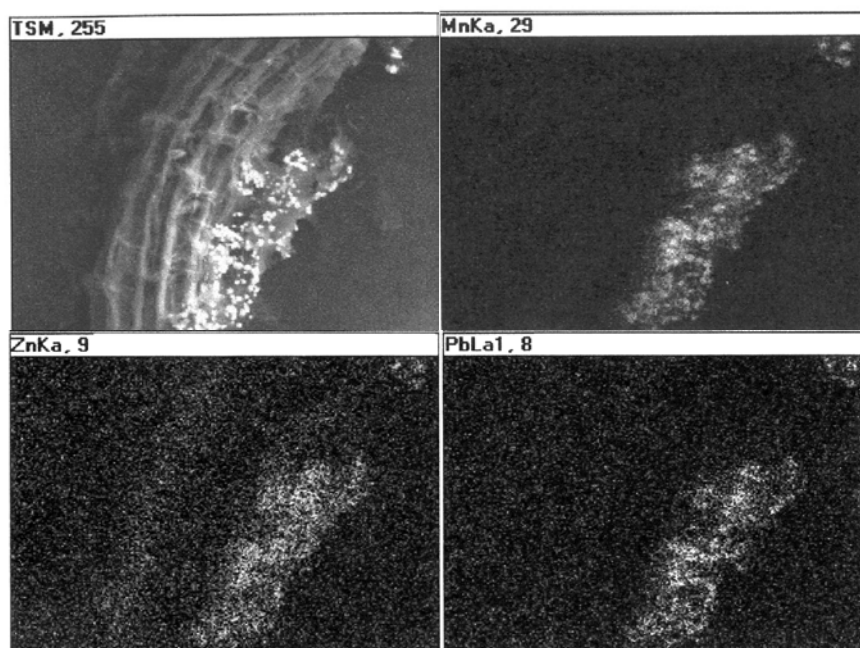


Figure V.2 : Micrographie (électrons rétrodiffusés) d'un amas de grains de type 1 (Mn) observés à la surface de *Festuca rubra* cultivée sur le sédiment non-amendé. Les cartographies élémentaires montrent que ces grains sont riches en manganèse, zinc et plomb, les trois éléments étant fortement corrélés.

En outre, la morphologie nodulaire ou en plaque (Fig. V.3) des grains de manganèse suggère leur formation par précipitation. L'aspect spectaculairement régulier de grains riches en calcium observés sur les racines de *Salix viminalis* suggère une origine bio-minérale, toutefois leur teneur en métaux est faible (traces de cuivre), voir nulle (Fig. V.1 b).

Si l'on compare l'image obtenue en électrons secondaires (sensible à la morphologie de la surface analysée) et l'image en électrons rétrodiffusés (sensible à la masse atomique de l'élément analysé), il semble que les précipités de manganèse ne soient pas directement à la surface de la racine mais plus en profondeur (Fig. V.3 b et b'), ce qui suggère la présence d'une pellicule organique ou leur incorporation partielle dans la racine (cercles rouges sur la Fig. V.3 b et b'). Si l'on observe le grain de nature différente indiqué par une flèche rouge, on constate qu'il est bien visible dans les deux micrographiques, indiquant cette fois qu'il est présent à la surface de la racine.

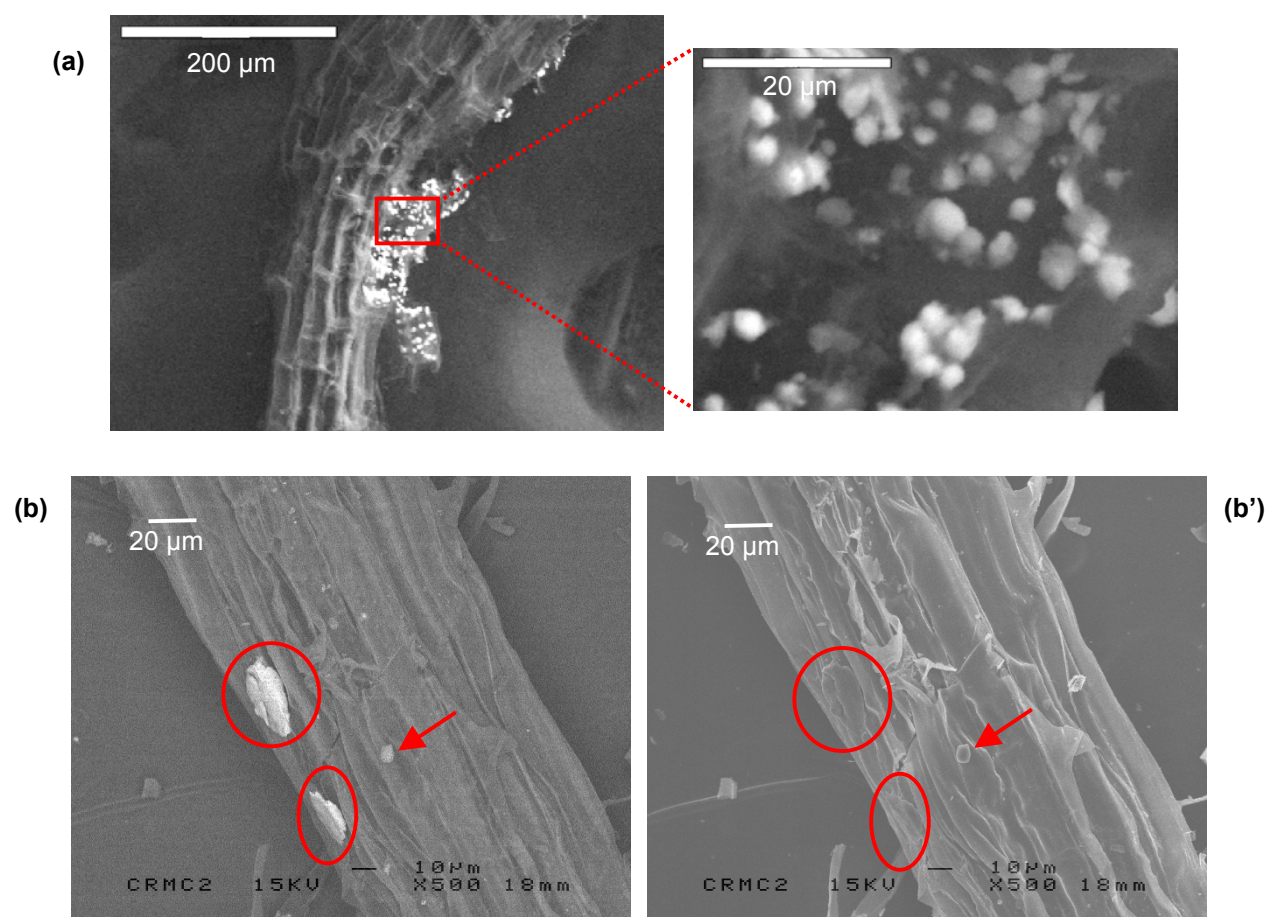


Figure V.3 : (a) Micrographies (électrons rétrodiffusés) de grains riches en manganèse présents à la surface de *Festuca rubra* cultivée sur le sédiment non amendé (échantillon TFR) . (b) Micrographies (électrons rétrodiffusés (b) et secondaires (b')) d'*Agrostis tenuis* cultivée dans le sédiment amendé par l'AP (échantillon APAT). L'association intime des grains riches en manganèse avec les tissus végétaux suggère qu'il ne s'agit pas de particules de sédiment adhérentes à la racine mais de précipités racinaires.

V.1.2. La fréquence d'observation des différents types de grains

Afin d'évaluer l'occurrence des types de grain en fonction de l'espèce végétale et du substrat de culture, les fréquences d'observation de chaque type de grain ont été calculées pour chaque échantillon, à partir des 21 spectres EDS / échantillon (en moyenne) ; le tableau V.2 et la figure V.4 regroupent les résultats obtenus.

Tableau V.2 : Fréquences d'observation des différents types de grains selon l'espèce végétale et le substrat de culture.

	TFR	APFR	ASFR	TAT	APAT	ASAT	TDC	APDC	ASDC	TSV	APSV
nbr de spectres	21	25	18	26	21	20	19	15	16	27	24
Type 1 (%)	38	48	11.2	30.8	33.4	0	5.3	60	6.3	-	-
Type 2 (%)	47.6	4	27.8	15.3	14.3	20	-	26.7	-	22.2	33.3
Type 3 (%)	14.3	20	50	42.3	33.3	55	47.4	6.7	25	51.8	43.8
Type 4 (%)	-	-	11.2	-	-	10	-	6.7	37.6	14.8	12.5
Type 5 (%)	-	-	-	-	4.8	-	10.6	-	6.3	7.4	-
Type 6 (%)	-	12	-	11.5	-	15	36.8	-	6.3	3.7	-
Type 7 (%)	-	8	-	-	4.8	-	-	-	6.3	-	-
non classé (%)	-	8	-	-	9.5	-	-	-	12.5	-	8.3

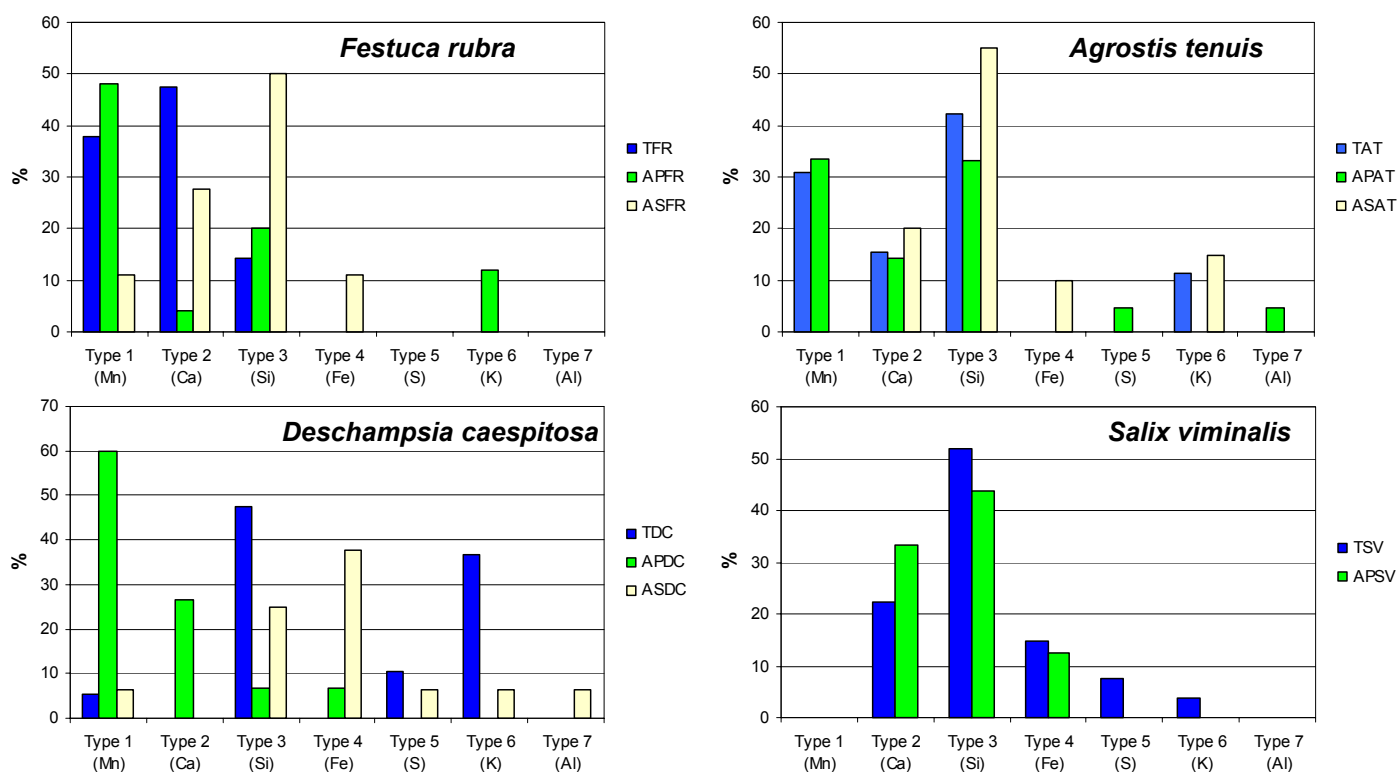


Figure V.4 : Histogrammes des fréquences d'observation des différents types de grains selon l'espèce végétale et le substrat de culture.

Afin que les résultats soient les plus représentatifs possible, le même nombre de racines, de plusieurs diamètres, a été observé pour chaque échantillon. Pour avoir une meilleure statistique, il aurait fallu analyser un plus grand nombre de racines ce qui n'a pas été possible faute d'un accès suffisant au MEB-EDS. Cependant, même si les fréquences d'observation sont à interpréter avec prudence, certaines tendances se détachent nettement, comme l'augmentation du nombre de grains riches en fer (type 4) à la surface des racines en présence d'AS quelle que soit l'espèce végétale. Cette observation est en accord avec la composition chimique de l'AS qui contient du fer (environ 15 %). Ces grains semblent être constitués en majorité par des scories Thomas, et non de phases néoformées. En outre, il est intéressant de noter que les précipités de manganèse, les plus riches en métaux, se retrouvent à la surface des trois espèces de graminées (FR, AT et DC) quel que soit le milieu de culture (avec cependant une fréquence d'observation plus basse en présence d'AS dans certains cas) alors que sur les 51 analyses EDS des racines de *Salix viminalis*, aucun précipité de ce type n'a été observé (Tab. V.2) . Cela suggère que les graminées testées et *Salix viminalis* ont une influence différente sur la chimie de la rhizosphère.

V.2. Caractérisation des précipités de manganèse et des autres grains

Les grains et précipités racinaires riches en zinc ont été analysés par μ SXRF pour localiser et déterminer les associations géochimiques, et par μ EXAFS au seuil K du zinc et du manganèse (pour les précipités de manganèse) pour tenter de déterminer la forme chimique de ces associations. Une douzaine de grains ont ainsi été analysés. Idéalement, il aurait été préférable de déterminer la spéciation du zinc dans les grains observés en MEB-EDS, car la μ SXRF ne permet pas l'analyse des éléments légers (voir Chapitre II, paragraphe II.2.2.1.2) et rend moins bien compte de la morphologie des grains, mais compte tenu de la taille des objets analysés, il n'a pas été possible de retrouver et d'analyser par μ EXAFS les grains analysés par MEB-EDS.

Une douzaine de spectres μ EXAFS de grains racinaires ont été enregistrés. Leur comparaison avec les spectres des minéraux zincifères identifiés dans les mésocosmes (voir Chapitre IV) a montré que ces grains contenaient d'autres espèces zincifères. Une ACP a été ensuite réalisée, mais le petit nombre de spectre et surtout leur faible variabilité n'a pas permis de déterminer le nombre et la nature des espèces. Finalement, la méthode de reconstruction des spectres expérimentaux par combinaison linéaire de spectres de référence de l'ensemble de la base de données (phases zincifères minérales et organiques) a permis l'identification des phases zincifères de quatre d'entre eux, mais n'a pas donné de résultat satisfaisant pour les autres spectres.

V.2.1. Spéciation du zinc et du manganèse dans les précipités de manganèse

Une attention toute particulière a été apportée aux précipités de manganèse car ils sont fréquemment observés à la surface des racines des graminées étudiées, et ils contiennent quasiment systématiquement du zinc. Plusieurs de ces précipités ont été analysés par μ EXAFS ; un premier exemple est montré dans la figure V.5. Le spectre au seuil K du manganèse montre sans ambiguïté

qu'il s'agit de birnessite (notée MnBi ; Fig. V.5 b), un phyllomanganate (voir chapitre I, paragraphe I.3.2.3), qui d'après le pic observé sur sa transformée de Fourier à environ 3.1 Å (noté C), possède des cations de manganèse (III) dans l'espace interfoliaire à l'aplomb des lacunes octaédriques (Gaillot et al., 2003) (Fig. V.6) ; la spéciation du manganèse dans les autres précipités analysés est de même nature (données non montrées)

Un spectre au seuil du zinc de ce précipité a été enregistré. Durant l'acquisition des données, nous avons observé une légère évolution du signal EXAFS au cours du temps (spectres non montrés), certainement due à une amorphisation partielle de la forme chimique du zinc dans l'échantillon sous l'effet du faisceau. Malgré cela, le spectre a pu être simulé par environ 90 % de birnessite contenant du zinc adsorbé à faible taux de recouvrement (ZnBi). La reproduction de ce spectre est moyenne ($R=0.36$), mais on retrouve la forme particulière de la seconde oscillation dans les deux spectres (Fig. V.5 c). L'examen des transformées de Fourier, et en particulier des pics B et C, montre un bon accord des parties imaginaires, qui ont la même position relative par rapport à la partie réelle (Fig. V.5 c), ce qui indique que les atomes occupant ces couches sont les mêmes dans Zn_TFRpt1 et ZnBi. La plus faible amplitude du pic B pour Zn_TFRpt1 par rapport à ZnBi peut être due à une amorphisation partielle de l'échantillon sous l'effet du faisceau. D'après Manceau et al. (2002a), les pics B et C sont caractéristiques des associations zinc-phyllomanganates. Ces pics résultent des interactions entre le zinc et des atomes de manganèse situés à environ 3.5 Å et 5.4 Å respectivement, et leur amplitude dépend du taux de recouvrement en zinc sur la birnessite, ce qui pourrait également expliquer la différence d'amplitude du pic B observée pour TFRpt1 par rapport à ZnBi. La position du premier pic des voisins oxygène (noté A) indique que comme dans ZnBi, le zinc est situé dans un environnement mixte tétraédrique/octaédrique avec une prédominance de zinc tétraédrique (Manceau et al., 2002a), caractéristique d'un faible taux de recouvrement en zinc à la surface de la birnessite.

La figure V.6 donne une représentation schématique de la façon dont le zinc est associé à la birnessite dans le précipité de manganèse analysé.

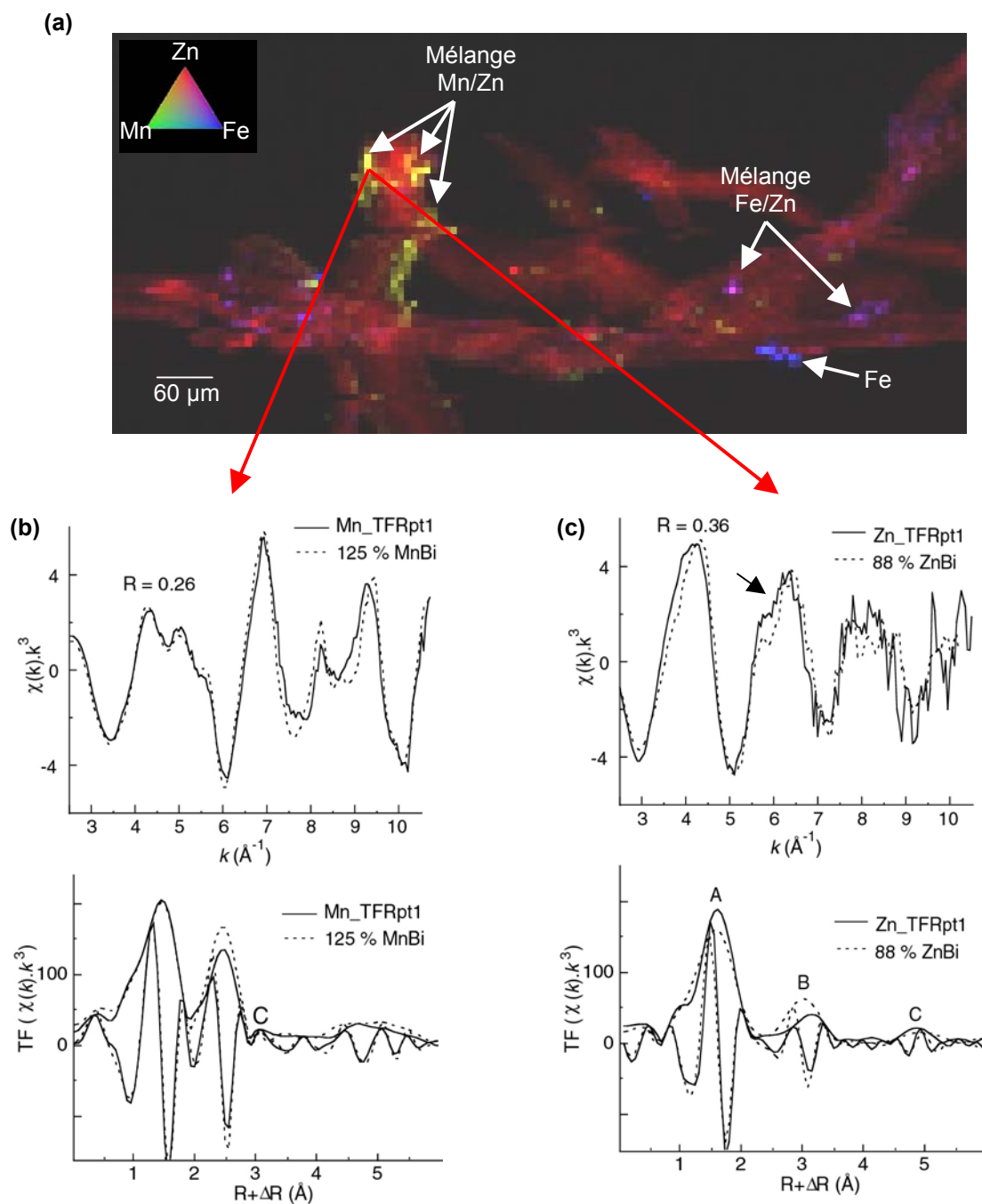


Figure V.5 : (a) Cartographie élémentaire trois-couleurs du zinc (rouge), du manganèse (vert) et du fer (bleu) obtenue par μSXRf d'une racine de *Festuca rubra* cultivée dans le sédiment seul (échantillon TFR grain n°1). Les précipités de manganèse riches en zinc sont de couleur jaunâtre. Des grains isolés de fer purs (en bleu) et mélangés à du zinc (en magenta) sont visibles dans la partie droite de la cartographie. (b) Spectre μEXAFS au seuil K du manganèse du précipité et sa simulation à un composé, ainsi que leurs transformées de Fourier (TF) ; le pic noté C sur la TF traduit la présence de manganèse (III) dans l'espace interfoliaire. (c) Spectre μEXAFS au seuil K du zinc du précipité et sa simulation à un composé, ainsi que leurs TF ; les pics notés B et C mettent en évidence la présence de voisins manganèse.

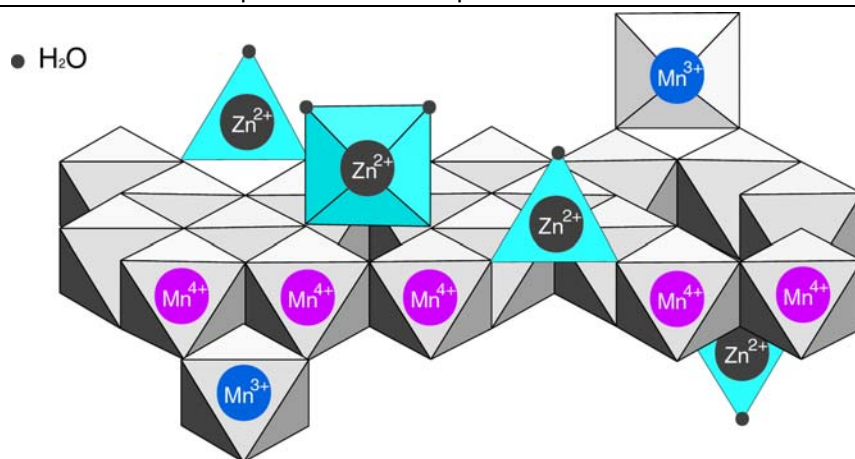


Figure V.6 : Représentation schématique du mode de fixation du zinc sur un feuillet de birnessite ; d'après Manceau et al. (2000a). Dans le précipité analysé par μ EXAFS (TFRpt1), le zinc est majoritairement en coordinence tétraédrique en raison du faible taux de recouvrement en zinc. Le zinc partage trois sommets (O, OH) des octaèdres de manganèse (IV) et il est complexé par une ou trois molécules d'eau dans l'espace interfoliaire, selon la coordinence.

Comme il a été mentionné précédemment, la spéciation du manganèse dans ces précipités est identique d'un précipité à l'autre ; il s'agit de birnessite. Il en va tout autrement de la spéciation du zinc. En effet, le zinc est lié à la birnessite à l'échelle moléculaire seulement dans le cas étudié précédemment (précipité TFRpt1). Pour les autres précipités de ce type, malgré une co-localisation de Zn et Mn observée sur les cartographies élémentaires, l'analyse μ EXAFS révèle que ces deux éléments ne sont pas systématiquement associés à l'échelle moléculaire. Cela est illustré dans l'exemple de la figure V.7, qui montre le spectre μ EXAFS au seuil du zinc de TFRpt1 et d'un autre précipité de manganèse noté TFRpt6. Bien que l'aspect général des deux spectres soit proche, la forme de la seconde oscillation est notablement différente. De plus, l'absence des pics caractéristiques des interactions zinc/manganèse sur la transformée de Fourier du spectre TFRpt6 (voir flèches) indique que dans ce cas le zinc n'est pas associé à la birnessite à l'échelle moléculaire. Contrairement à TFRpt1, le signal EXAFS de TFRpt6 n'évoluait pas sous le faisceau, appuyant l'hypothèse que la spéciation du zinc dans les deux précipités est différente.

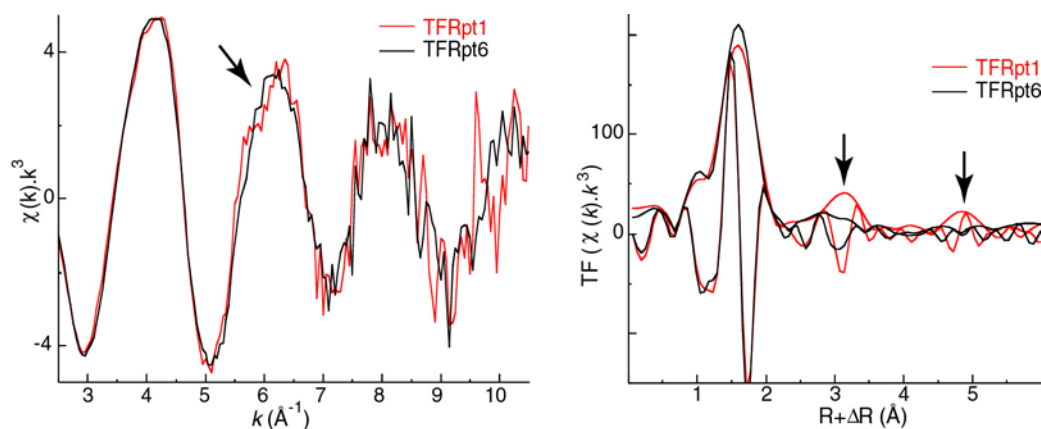


Figure V.7 : Comparaison des spectres μ EXAFS au seuil K du zinc et de leurs transformées de Fourier (TF) de deux précipités de manganèse (TFRpt1 et TFRpt6) présents sur des racines de *Festuca rubra* cultivées sur le sédiment non-amendé (échantillon TFR). Les pics caractéristiques des interactions zinc/manganèse (voir flèches) sont absents de la TF du précipité TFRpt6, ce qui suggère que le zinc n'est pas associé à la birnessite à l'échelle moléculaire.

Le spectre TFRpt6 est simulé par une combinaison de 53 % de phosphate de zinc (ZnAP1045) et 52 % de ferrihydrite-Zn (ZnFh) (Fig. V.8). La présence de ces deux espèces est cohérente avec les observations faites dans la rhizosphère (voir chapitre IV). Malgré un bon critère de qualité de la simulation ($R = 0.2$), l'examen de la transformée de Fourier de TFRpt6 et de son spectre simulé montre que les parties imaginaires de la deuxième couche atomique n'ont pas la même forme, par conséquent la présence d'autres espèces zincifères n'est pas exclue.

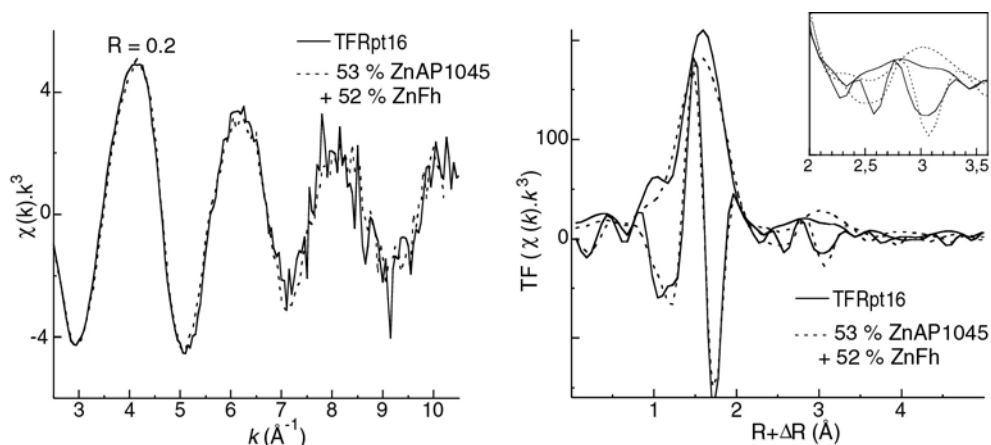


Figure V.8 : Spectre μ EXAFS au seuil K du zinc du précipité de manganèse TFRpt6 et sa simulation à deux composés, ainsi que leurs transformées de Fourier. Bien que la simulation du spectre μ EXAFS soit de bonne qualité, la seconde couche atomique du spectre simulé diffère de celle du spectre expérimental (voir insertion).

V.2.2. Spéciation du zinc dans les autres grains

L'analyse μ EXAFS a mis en évidence la présence de deux grains contenant un mélange d'oxyde de zinc en forte proportion et d'une (de) phase(s) non identifiée(s) (voir exemple Fig. V.9 a). Bien que la simulation du spectre soit médiocre ($R=0.48$), la forme caractéristique des oscillations de l'oxyde de zinc indique sans ambiguïté la présence de cette phase dans le grain analysé. Ce grain de zincite peut être d'origine anthropique (Isaure, 2001), mais il n'est pas exclu que les conditions physico-chimiques régnant à la surface racinaire favorise sa formation. En effet, la présence de zincite sur des racines est rapportée dans d'autres études (Sarret et Kirpichtchikova, communications personnelles).

Un grain contenant un mélange de phyllosilicate zincifère (noté ZnKer210) et de phosphate de zinc (noté ZnPhytate) a également été identifié (Fig. V.9 b). L'association phyllosilicate / phosphate zincifère a par ailleurs déjà été observée sur les lames minces des substrats rhizosphériques (voir chapitre IV).

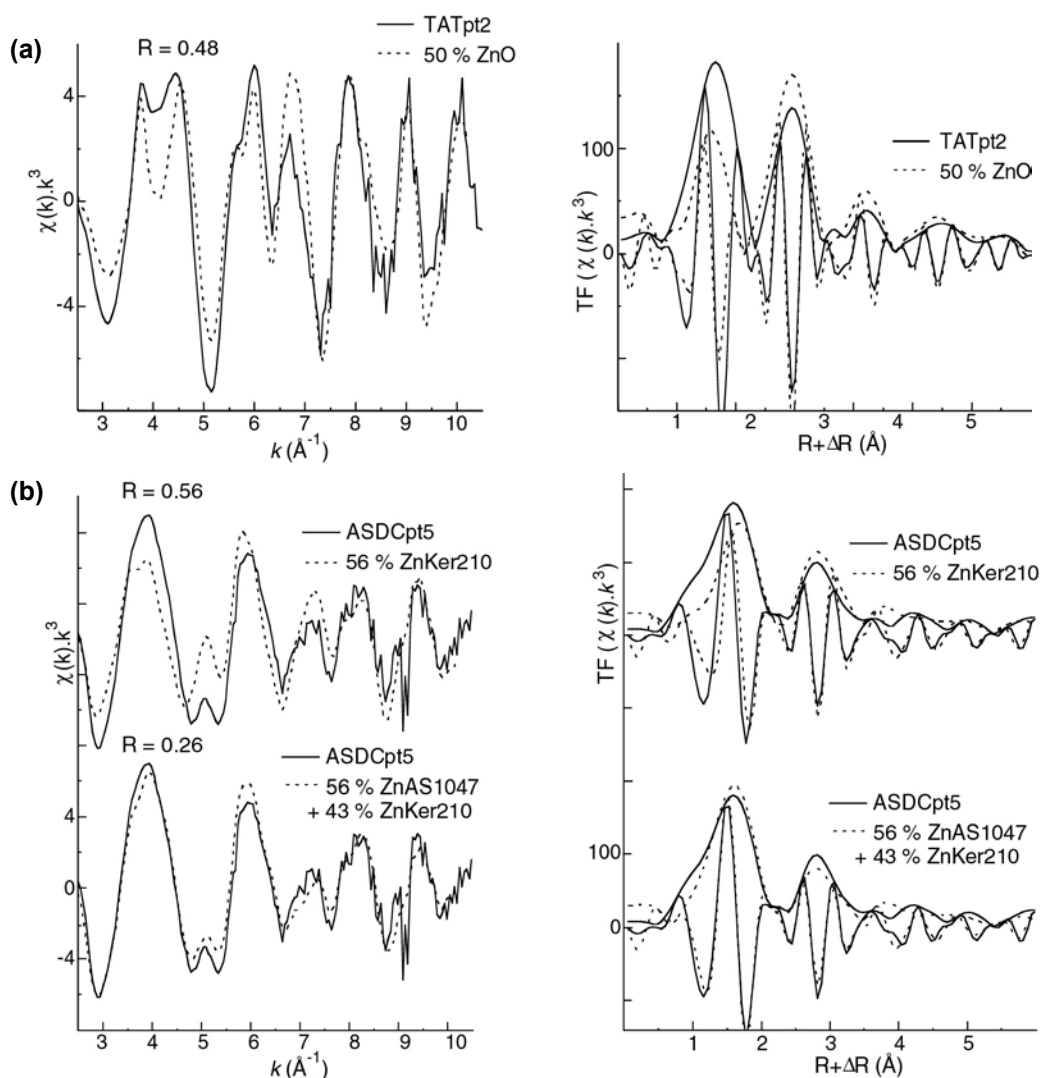


Figure V.9 : (a) Spectre EXAFS au seuil K du zinc du grain TATpt2 (échantillon TAT grain n°2) et sa simulation à un composé, ainsi que leurs transformées de Fourier (TF); (b) spectre EXAFS au seuil K du zinc du grain ASDCpt5 (échantillon ASDC grain n°5) et ses simulations à un et deux composés, et leurs TF.

Une cartographie élémentaire trois-couleurs (Fig. V.10) montre la présence d'un dépôt riche en fer et en zinc de plusieurs centaines de μm^2 (zone encadrée sur la figure V.5 a). Ce dépôt en forme de plaque diffère des grains riches en fer qui ont été observés jusqu'alors. En effet, les grains de fer habituellement rencontrés sont plutôt petits (quelques micromètres) et isolés (voir exemple Fig. V.10 a). L'étendue du dépôt suggère qu'il s'est probablement formé par précipitation, car une particule de substrat de cette taille aurait probablement été éliminée lors du lavage. D'après son analyse en μEXAFS , le zinc est présent sous forme d'un mélange d'environ 70 % de phosphate de zinc (noté ZnPhytate) et de 30 % de zinc adsorbé par la goéthite (notée ZnGoethite).

Cette cartographie révèle également que le zinc est présent sur toute la surface de la racine de façon diffuse. Malheureusement, la teneur en zinc était trop faible pour obtenir un spectre μEXAFS exploitable.

Sur la racine située en bas de la cartographie, des précipités de manganèse contenant du zinc sont observés (voir flèches sur la Fig. V.10 a).

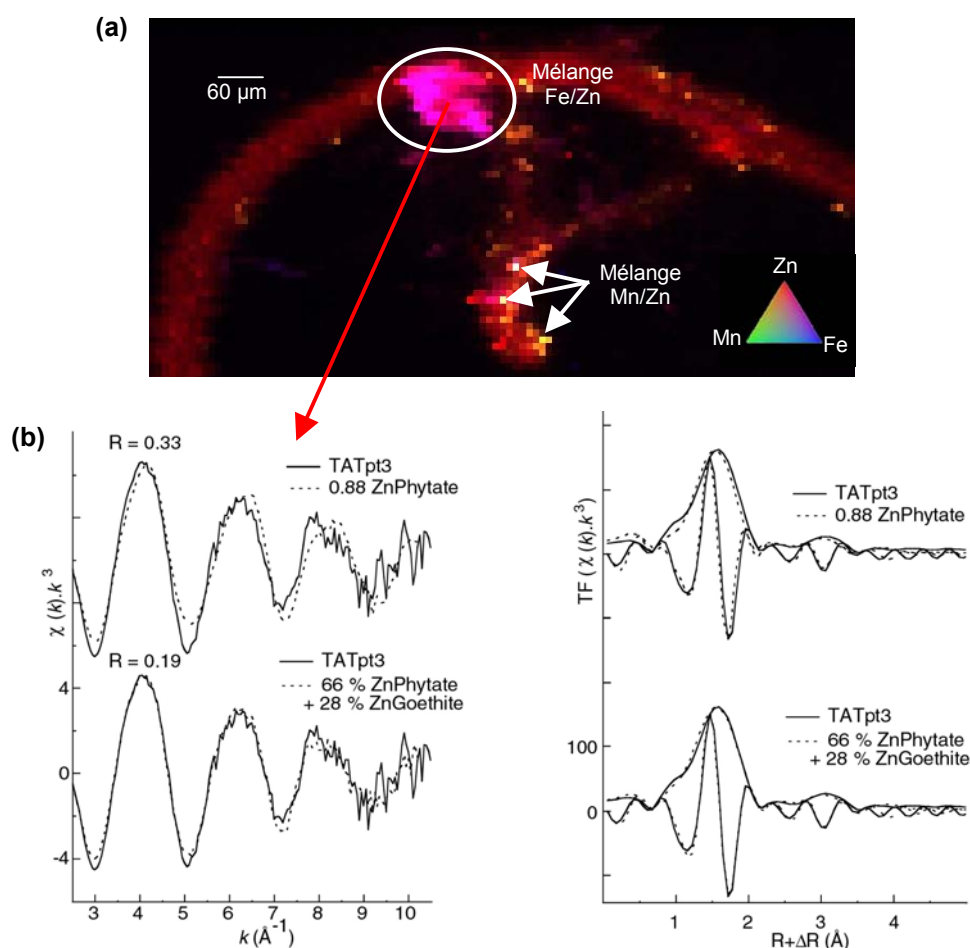


Figure V.10 : (a) Cartographie élémentaire trois-couleurs du zinc (rouge), du fer (bleu) et du manganèse (vert) obtenue par μSXRF d'une racine d'*Agrostis tenuis* cultivée sur du sédiment non-amendé (échantillon TAT grain n°3). Le zinc couvre toute la surface de la racine de façon diffuse. Le dépôt (encadré en blanc) contient du fer et du zinc comme l'indique la couleur magenta. Les précipités (flèches) sont riches en manganèse et en zinc comme l'indique leur couleur jaune. (b) Spectre μEXAFS au seuil K du zinc du dépôt et ses spectres simulés à un et deux composés, ainsi que leurs transformées de Fourier.

v.3. Discussion

Origine et nature des précipités de manganèse

La formation abiotique d'oxyhydroxydes de manganèse tels que la birnessite est cinétiquement limitée en dessous de pH 8.6 (Batty et al., 2002). La gamme de pH des conditions expérimentales de l'étude (entre 6.5 et 7.5 dans les eaux interstitielles des mésocosmes ; Bert et al., 2003) n'est donc pas propice à la formation de ces phases. La formation de ces précipités pourrait être catalysée par les micro-organismes. En effet, la présence de colonies bactériennes dans des précipités racinaires, et plus précisément dans une matrice d'oxyhydroxyde fer et de manganèse a été observée (St-Cyr et al., 1993; Emerson et al., 1999), et des études mettent en avant le rôle important des micro-organismes dans la formation des oxyhydroxydes de fer et de manganèse (St-Cyr et al., 1993; Emerson et al., 1999; Nelson et al., 2002; Neubauer et al., 2002; Villalobos et al., 2003; Weiss et al., 2003). Villalobos et al. (2003) ont démontré que l'oxydation biotique du manganèse par une bactérie (*Pseudomonas putida*) en milieu neutre conduisait à la formation de birnessite peu cristallisée. La structure de cette birnessite est proche de celle identifiée dans notre étude. Ainsi, l'hypothèse d'une voie de synthèse biotique des précipités de birnessite observés à la surface des racines des graminées étudiées apparaît vraisemblable.

Les précipités de birnessite se présentent sous forme de nodules de quelques micromètres de diamètre, ou de plaques de plusieurs centaines de μm^2 . Ces précipités racinaires sont riches en zinc et contiennent parfois du plomb et du cuivre. Batty et al. (2002) et Hansel et al. (2001) ont également observé des nodules de manganèse sur des racines de plantes aquatiques (*Phalaris arundinacea* et *Phragmites australis*). Dans cette dernière étude, les nodules contenaient du zinc, et ils étaient constitués par l'assemblage de nano-domaines de rhodochrosite (MnCO_3) et d'hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$). Leur nature chimique diffère de celle des nodules de birnessite observés dans notre étude, ce qui suggère une influence de l'espèce végétale et / ou des conditions physico-chimiques du milieu de culture sur la minéralogie des précipités. La présence de précipités racinaires de birnessite sur les racines des trois graminées mais pas sur celles de *Salix viminalis* supporte cette hypothèse.

L'étude de la spéciation du zinc dans les précipités de birnessite montre que malgré une corrélation zinc / manganèse systématiquement observée sur les cartographies élémentaires, le zinc n'est pas forcément lié à la birnessite à l'échelle moléculaire. Un constat analogue a été rapporté par Hansel et al. (2001), qui ont montré que le plomb contenu dans un précipité d'oxyhydroxyde de fer n'était pas lié au fer à l'échelle moléculaire, mais certainement à un bio-film bactérien, dans des nano-domaines inclus dans la matrice ferreuse. De même, on peut imaginer l'existence de nano-domaines de phosphate zinc et de ferrihydrite zincifère inclus dans une matrice de birnessite dans notre cas. Ces deux phases zincifères ont été formellement identifiées dans la rhizosphère (voir chapitre IV), de plus plusieurs études ont montré que les plaques racinaires d'oxyhydroxydes contiennent souvent du phosphore, limitant même le prélèvement de cet élément par la plante (Christensen et al., 1998; Christensen et Sand Jensen, 1998; Batty et al., 2002). Cependant, l'impossibilité de reproduire de façon satisfaisante le signal EXAFS au seuil du zinc de certains précipités de birnessite à partir des spectres de références de notre base de données indique l'existence d'une ou plusieurs autres formes de zinc. La nature vraisemblablement biotique des précipités de birnessite suggère la possibilité d'une

association du zinc avec de la matière organique d'origine bactérienne (bio-polymère), comme cela a été observé par Hansel et al. (2001).

Nature du précipité de fer

Parmi les différents grains riches en fer observés dans notre étude, un d'entre eux s'apparente aux plaques d'oxyhydroxydes de fer observées sur les racines des plantes aquatiques. Ce précipité en forme de plaque contient du zinc sous forme d'un mélange d'environ 70 % de phosphate zincifère peu cristallisé et d'environ 30 % de zinc adsorbé sur la goethite. La spéciation du zinc dans ce précipité se rapproche de ce qui est décrit dans la littérature puisque d'une part, le phosphore est souvent associé aux plaques racinaires (Christensen et al., 1998; Christensen et Sand Jensen, 1998; Batty et al., 2002) et d'autre part, la goethite est l'un des oxyhydroxydes de fer pouvant constituer ces plaques (St-Cyr et al., 1993; Hansel et al., 2001; Hansel et al., 2002) ; les autres oxyhydroxydes de fer constituant les plaques des plantes aquatiques identifiés sont la lépidocrocite (γ -FeOOH), la ferrihydrite et la sidérite (FeCO_3) (Bacha et Hossner, 1977; St-Cyr et al., 1993; Hansel et al., 2001; Hansel et al., 2002).

Analogie entre les précipités racinaires des graminées testées et des plantes aquatiques.

Agrostis tenuis, *Festuca rubra* et *Deschampsia caespitosa* sont des plantes terrestres. Elles n'ont pas la capacité de diffuser de l'oxygène dans la rhizosphère comme peuvent le faire les espèces aquatiques, et la présence des précipités racinaires d'oxyhydroxydes de manganèse et de fer à la surface de leur racines n'était pas attendu. Pourtant, des dépôts de manganèse et de fer dans une moindre mesure, présentant une certaine analogie avec les plaques observées sur les racines des plantes aquatiques, se sont formés dans notre cas. Cela avait déjà été observé par Levan et Riha (1986) sur des racines de conifères cultivés dans un sol partiellement submergé. Dans notre cas, il est possible que ce phénomène soit lié à la nature particulière du substrat. En effet, en début de culture le sédiment utilisé était encore humide et très compact, les conditions pouvaient donc s'apparenter à celles d'un milieu anoxique. Ainsi, la formation d'oxyhydroxydes de manganèse et de fer observée dans notre étude suggère d'une part, que la diffusion d'oxygène par les racines n'est pas une condition indispensable à la formation de plaques d'oxyhydroxydes et d'autre part, que les micro-organismes pourraient jouer un rôle important dans leur formation.

V.4. Conclusion

L'activité du système racinaire des graminées étudiées et certainement de la faune microbienne a conduit à la précipitation de nodules et de plaques d'oxyhydroxydes de manganèse, et dans une moindre mesure de fer. Ce phénomène est bien connu pour les plantes aquatiques mais n'avait été rapporté qu'une seule fois pour des plantes terrestres à notre connaissance, avant notre étude.

L'étude a également mis en évidence que les graminées et *Salix viminalis* n'induisent pas les mêmes modifications chimiques dans la rhizosphère. Les deux familles de plantes n'exsudent probablement pas tout à fait les mêmes composés organiques, il est également possible qu'elles n'abritent pas les mêmes micro-organismes.

Ce travail n'apporte pas d'éléments de réponse quant au rôle que pourraient jouer ces précipités dans le mécanisme de tolérance des métaux par les plantes, et d'autres investigations sont nécessaires pour répondre à cette question. En revanche, il montre clairement que la surface des racines peut être une zone propice à la formation d'oxyhydroxydes susceptibles de piéger directement ou indirectement des métaux, et ainsi contribuer, pour une part, à la réduction de leur mobilité dans un milieu contaminé.

Conclusion générale et perspectives

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Dans les zones urbaines et industrielles, la contamination des sédiments de curage par les métaux est fréquente et les volumes importants qu'ils représentent rendent leur gestion problématique. Les solutions disponibles à l'heure actuelle pour traiter les sédiments de curage ne sont pas adaptées et il apparaît nécessaire de trouver de nouvelles méthodes de traitement. Dans ce contexte, une étude de phytostabilisation d'un sédiment prélevé dans le canal de la Scarpe (59) et contaminé en métaux, a été menée en conditions expérimentales, dans des mésocosmes placés sous serre, afin d'évaluer l'effet du traitement sur le comportement géochimique des métaux. Plusieurs espèces végétales et amendements ont été utilisés.

Ce travail de thèse s'est focalisé sur l'effet de la phytostabilisation sur la forme chimique du zinc dans le sédiment après deux années d'expérimentation. L'objectif principal de ce travail était d'identifier et quantifier les formes du zinc dans le sédiment pour les différentes conditions de traitement (espèces végétales et type d'amendement), afin de mettre en évidence les changements induits par la phytostabilisation, et ainsi d'évaluer la contribution des amendements et plantes dans ces changements. Du fait de l'hétérogénéité et de la complexité du milieu étudié, une approche basée sur l'utilisation combinée de techniques de micro-analyses (MEB-EDS, μ XSRF et μ EXAFS) et de spectroscopie EXAFS sur poudre a été émise en œuvre. Cette approche s'est avérée particulièrement adaptée pour l'étude de ce type de milieu.

Une étude préliminaire a permis de caractériser l'amendement sidérurgique utilisé, et de mettre en évidence par DRX les modifications minéralogiques induites par son vieillissement (six mois dans l'eau sous agitation). Les phases minérales riches en fer ne s'altèrent pas, alors que le silicate de calcium (la larnite (β - Ca_2SiO_4)) qui contient les phosphates a été presque totalement dissout. Cela indique que l'amendement sidérurgique libère plus facilement des phosphates que du fer.

Nous avons aussi étudié les mécanismes de fixation du zinc par cet amendement et par l'hydroxylapatite, le second amendement testé dans cette étude.

L'analyse EXAFS des composés de référence zinc-amendement, préparés par ajout de zinc dans des suspensions d'hydroxylapatite et d'amendement sidérurgique, a montré que la nature des phases zincifères formées et les mécanismes de rétention mis en jeu dépendent du pH et de la concentration en zinc. Dans certaines conditions expérimentales, l'ajout de zinc à l'amendement sidérurgique a conduit à la formation d'un phosphate de zinc peu cristallisé, non formellement déterminé, et certainement de ferrihydrite (oxyhydroxyde de fer mal cristallisé) zincifère. Les phases secondaires formées par l'hydroxylapatite qui ont pu être identifiées sont la scholzite ($\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (identifiée par DRX) et probablement un phosphate de zinc peu cristallisé, similaire à celui formé par l'amendement sidérurgique. La suite de l'étude a confirmé la présence de cette association zinc-phosphate dans les mésocosmes traités.

La suite du travail a été consacrée à l'identification et à la quantification des formes du zinc dans le sédiment pour les différentes conditions de traitement. Pour cela, un travail à l'échelle microscopique a tout d'abord été réalisé par MEB-EDS, μ SXRF et μ EXAFS. Cette démarche, couplée

à l'analyse en composantes principales des données μ EXAFS, a permis l'identification sans ambiguïté de sept formes chimiques de zinc différentes : la sphalérite (ZnS), la gahnite (ZnAl_2O_4) et la franklinite (ZnFe_2O_4), qui sont des minéraux primaires certainement d'origine anthropique, et la ferrihydrite zincifère, une association zinc-phosphate, un phyllosilicate zincifère et l'hydrotalcite (oxyhydroxyde d'aluminium) zincifère, qui sont des minéraux secondaires. Une fois ces minéraux identifiés, l'analyse EXAFS des échantillons bruts a permis de déterminer leur distribution à l'échelle macroscopique, et de mettre ainsi en évidence les modifications induites par la phytostabilisation sur la spéciation moyenne du zinc. Les quantités de zinc exportées dans les eaux de lixiviation étant minimales (au plus 0.3 % de la quantité totale de zinc) (Bert et al., 2003), les variations observées dans les proportions des diverses phases zincifères correspondent à une redistribution du zinc au sein du sédiment. D'après les travaux réalisés par Isaure (2001), le zinc présent dans le sédiment initial se répartissait en environ 60-70 % de sphalérite (ZnS) et 20-30 % de zinc associé à des oxyhydroxydes de fer ; un phyllosilicate zincifère avait également été identifié comme espèce minoritaire.

Nos résultats montrent qu'après deux ans d'expérience, le sédiment non traité contient (à 10 % près pour chaque phase) ~ 50 % de sphalérite, ~ 40 % de ferrihydrite zincifère et ~ 15 % de phyllosilicate / hydrotalcite zincifère. La gahnite et la franklinite ne sont pas détectées dans le volume du sédiment, ce qui signifie que leur proportion est marginale. Dans le sédiment amendé (par AS ou AP) non-végétalisé, un changement significatif s'est opéré, puisque les proportions de sphalérite et de ferrihydrite zincifère ont diminué (~ 30-40 % et ~ 20 %, respectivement), et qu'une association zinc-phosphate qui n'était pas initialement présente s'est formée (~ 30-40 %) ; la proportion de phyllosilicate / hydrotalcite zincifère (~ 15 %) reste similaire à celle observée dans le sédiment non traité. On aurait pu s'attendre à une proportion de phosphate zincifère plus importante dans le sédiment amendé par l'hydroxylapatite que dans le sédiment amendé par l'amendement sidérurgique, car le premier amendement apporte au moins deux fois plus de phosphore dans le sédiment que l'amendement sidérurgique. Or il n'en est rien, et dans les conditions expérimentales de l'étude, l'amendement sidérurgique apparaît plus efficace que l'hydroxylapatite. Il est possible que le pH du milieu (entre 6.5 et 7.5) ne soit pas suffisamment acide pour permettre une dissolution importante de l'hydroxylapatite, et donc la libération de phosphates, alors que les phosphates contenus dans l'amendement sidérurgique semblent plus disponibles. Cela suggère, d'une part, que le pH du sédiment (ou du sol) dans lequel est introduit l'amendement conditionne son efficacité à réduire la mobilité des métaux et, d'autre part, que la forme chimique sous laquelle est présent le principe actif de l'amendement importe, et pas uniquement la quantité d'amendement.

Dans le sédiment végétalisé, un changement spectaculaire de la spéciation du zinc a été observé par rapport au sédiment non traité, quelle que soit l'espèce végétale (*Agrostis tenuis* ou *Festuca rubra*) et quel que soit le substrat de culture (sédiment amendé ou non-amendé). En effet, dans ce cas la sphalérite a été quasiment totalement oxydée (0-10 % restant), et l'association zinc-phosphate est la forme chimique du zinc prédominante (~ 50 %). La proportion de phyllosilicate / hydrotalcite zincifère a également augmenté de façon significative (~ 30 %) et celle de la ferrihydrite zincifère a légèrement diminué (~ 10 %). Ces résultats montrent que les deux espèces végétales ont un effet similaire sur la spéciation du zinc, ce qui n'est pas surprenant dans la mesure où les deux espèces sont de la même famille (graminées), et que l'effet des plantes prévaut sur l'effet des amendements, puisque la distribution des espèces zincifères est équivalente dans les substrats

végétalisés amendés et végétalisés non amendés. La formation de ce composé peut paraître à première vue surprenante dans le sédiment non-amendé, mais est cohérente avec la forte teneur initiale en phosphore du sédiment (environ 0.7 % de phosphore, c'est à dire 17 fois plus que la teneur moyenne observée dans les sols (0.05 % (Lindsay, 1989)). La quantité de phosphore (0.22 mol/kg) est donc largement suffisante pour expliquer le piégeage de 50% du zinc (soit 0.035 mol/kg).

Les plantes ont donc fortement accéléré la cinétique d'oxydation de la sphalérite, la phase initialement majoritaire. Plusieurs causes pourraient expliquer cela, et en premier lieu l'établissement du système racinaire qui, en décompactant le sédiment, a certainement modifié le potentiel redox, comme cela a déjà été observé par ailleurs (Marseille et al. 2000). La sphalérite étant très instable en milieu oxygène, l'aération physique du sédiment par le développement des racines a certainement conduit à l'oxydation et à la mise en solution du zinc à partir de cette phase. L'activité racinaire a également pu participer à la mobilisation du zinc. En effet, les racines peuvent libérer divers composés organiques dans la rhizosphère, qui ont la capacité de complexer les métaux. En particulier, les graminées, qui sont les espèces utilisées dans cette expérience, peuvent exsuder des phytosidérophores qui sont connues pour complexer fortement le fer, mais également le zinc ainsi que d'autres métaux. Par ailleurs, l'activité racinaire favorise le développement des micro-organismes et il est raisonnable de penser que ces derniers aient pu contribuer à l'oxydation de la sphalérite.

La plus forte proportion de phosphate zincifère et de phyllosilicate zincifère et / ou d'hydrotalcite zincifère observée lorsque le sédiment est végétalisé suggère que les plantes ont pu favoriser leur formation. En effet, de nombreuses études en laboratoire et quelques études sur le terrain montrent que les plantes ont la capacité de mobiliser les nutriments dont elles ont besoin à partir des phases minérales du sol, comme par exemple des phosphates et des silicates (qui contiennent des nutriments essentiels comme Ca, K, Mg ...). Dans notre cas, il est possible que parallèlement à la libération du zinc à partir de la sphalérite, les plantes aient dans un même temps permis la mise en solution de phosphore à partir des phosphates contenus dans le sédiment et ainsi favorisé la formation du phosphate de zinc. Toutefois, la forte teneur en phosphore du sédiment laisse supposer que les plantes n'ont pas nécessairement besoin de mobiliser activement cet élément. La formation de phosphate de zinc pourrait également être expliquée par l'adsorption du zinc mis en solution sur les composés phosphatés initialement présents dans le sédiment. De même, la proportion de phyllosilicate zincifère et / ou d'hydrotalcite zincifère dans le sédiment végétalisé suggère également un possible effet des plantes, sans toutefois le prouver catégoriquement.

Une autre partie de l'étude a été consacrée à l'analyse de la surface des racines par MEB-EDS, μ SXRF et μ EXAFS. Outre la présence de résidus de substrats, les analyses révèlent la présence de précipités de birnessite riches en zinc et parfois en plomb et en cuivre, en forme d'agrégats de quelques micromètres de diamètres ou en forme de plaque de plusieurs centaines de μm^2 , à la surface ou légèrement dans l'épiderme des racines des graminées. Dans ces précipités, le zinc est parfois adsorbé sur la birnessite mais pas toujours, et l'origine vraisemblablement biotique de ces précipités laisse penser qu'il pourrait aussi être lié à des composés organiques (bio-polymère par exemple). Des associations zinc-goethite et de la zincite (ZnO) ont également été observées à la surface des racines, mais avec une fréquence beaucoup plus faible.

Ces trois espèces zincifères ont été observées uniquement à la surface des racines, et n'ont pas été mises en évidence dans les substrats, ce qui suggère l'existence de conditions chimiques particulières à la surface des racines. Ces composés zincifères précipitant spécifiquement à la surface des racines, la masse totale de zinc séquestrée dans ces composés peut être considérée comme faible par rapport à la masse totale de zinc dans le substrat, ainsi leur contribution au phénomène global de séquestration du zinc apparaît minoritaire.

Efficacité de la phytostabilisation

L'un des objectifs principaux d'un traitement par phytostabilisation est d'induire la formation de phases métalliques potentiellement moins solubles que celles initialement présentes. Ainsi à partir de nos résultats, nous pouvons dire que **dans notre cas** la phytostabilisation (quel que soit l'amendement et l'espèce végétale) s'est avérée efficace pour immobiliser le zinc, puisqu'en deux ans le stock de zinc potentiellement le plus mobile (la sphalérite) a été presque entièrement remplacé par des phases zincifères plus stables dans les conditions atmosphériques d'un dépôt de sédiment. La prédiction de l'évolution d'un tel traitement dans le long terme est toutefois difficile à établir, d'autant plus que le milieu est végétalisé. En effet, d'une part le couvert végétal peut disparaître, et d'autre part en cas de carence nutritive, les plantes peuvent induire des modifications physico-chimiques dans la rhizosphère. Ces événements peuvent ainsi conduire à une remobilisation du zinc. La seule chose que l'on peut affirmer avec certitude c'est que compte tenu de la nature chimique des phases néoformées (en particulier les phyllosilicates et l'hydrotalcite, où le zinc est séquestré dans le réseau cristallin), le risque de remobilisation du zinc au cours du temps est diminué par rapport au sédiment non phytostabilisé.

Les sédiments (et les sols) sont des milieux complexes et des résultats obtenus pour un site donné sont difficilement transposables à un autre site. Dans notre cas, certaines caractéristiques du sédiment utilisé ont très certainement contribué à la réussite du traitement : Le zinc libéré suite à l'oxydation de la sphalérite, qui aurait pu être lixivié et contaminer la nappe phréatique en conditions réelles, a été majoritairement séquestré sous forme de phosphate de zinc grâce à la forte teneur en phosphore du sédiment ; la formation de phyllosilicates et d'hydrotalcite a déjà été observée dans des sols et des sédiments, elle n'est donc pas due à la composition chimique et minéralogique du sédiment utilisé. De plus, le sédiment était suffisamment riche en carbonates (environ 7 %) pour tamponner le pH (entre 6.5 et 7.5) tout au long des deux années d'expérience, ce qui a pu maintenir des conditions propices à la formation des phases secondaires.

Perspectives

Comme cela vient d'être souligné, la phytostabilisation doit être utilisée avec prudence car l'oxydation de la sphalérite induite par les plantes pourrait conduire à une mobilisation massive du zinc. A partir des résultats de cette étude, quelques mesures sur les modalités d'application de la phytostabilisation aux sédiments de curage en général peuvent être suggérées:

- Pour les sédiments pauvres en carbonates, il est impératif de contre-balancer l'acidification accélérée du milieu provoqué par l'oxydation rapide des sulfures sous l'effet des plantes. Cela peut se faire soit par le chaulage, soit par l'utilisation de l'amendement sidérurgique qui contient de la chaux, et qui en plus permet une libération rapide de phosphates dans le milieu. L'effet de cet amendement pourrait être encore accru dans un milieu acide, car en plus de la formation de phosphate zincifère, la formation de composés riches en fer pourrait favoriser le piégeage du zinc.
- La sphalerite, et certainement les autres sulfures métalliques contenus dans le sédiment, étant facilement oxydés par les plantes, il est préférable de ne pas végétaliser les sédiments sans utiliser de phases stabilisantes pour limiter tout risque de transfert des polluants dans les parties aériennes des plantes, et dans le sol sous-jacent. Quelle que soit la nature des phases stabilisantes, elles doivent être suffisamment solubles pour fournir rapidement au milieu les éléments nécessaires à la formation de phases secondaires peu solubles. Par exemple, parmi les amendements phosphatés, il serait intéressant de tester l'effet du triple super phosphate, un engrais utilisé en agriculture. D'autres phases stabilisantes pourraient également s'avérer efficace, en particulier celles riches en silice, comme la béringite, qui permettraient probablement d'augmenter la quantité de phyllosilicate zincifère néoformé.

Dans des sédiments pauvres en phosphates et en carbonates, il serait également envisageable de ne pas utiliser de phases stabilisantes et de profiter du fait que les plantes oxydent les sulfures métalliques, comme l'a démontré cette étude, pour décontaminer les sédiments en installant un système de recueil des eaux de lixiviation (géomembrane) sous le dépôt de sédiment végétalisé. Pour accélérer encore la décontamination, il pourrait être envisagé d'employer des espèces végétales utilisées en phytoextraction.

Cette étude a porté sur le zinc, or les sédiments contaminés contiennent très souvent d'autres métaux, comme par exemple le plomb et le cadmium, qui comme le zinc sont généralement présents sous forme de sulfures, et des métalloïdes comme l'arsenic. Il serait donc utile d'étudier l'impact de la phytostabilisation sur la spéciation de ces autres éléments avant d'appliquer ce type de traitement, et notamment celle des métalloïdes, dont le comportement géochimique diffère de celui des cations métalliques vu qu'ils forment des oxyanions dans le milieu naturel.

D'un point de vue plus fondamental, d'autres types d'analyse pourraient compléter le travail réalisé sur la phase solide du sédiment et permettre une détermination plus précise des mécanismes géochimiques mis en jeu lors de la phytostabilisation. Il pourrait s'agir, par exemple, d'analyser la phase gazeuse de la rhizosphère (P_{O_2} et P_{CO_2}), de mesurer l'évolution du potentiel redox, d'essayer d'identifier les composés organiques dans la phase liquide, de réaliser une étude comparative des micro-organismes présents dans la rhizosphère et dans le sédiment non-rhizosphérique, de mesurer la concentration en silicium dissous...

Il serait également intéressant de déterminer la spéciation du zinc et des métaux associés dans les racines et dans les parties aériennes des espèces végétales testées, afin d'une part, de mieux comprendre les mécanismes de tolérance aux métaux, et d'autre part, d'émettre des hypothèses quant aux devenir des métaux lors de la biodégradation du matériel végétal.

La mise en évidence de précipités racinaires, et en particulier les précipités de birnessite, pose de nombreuses questions sur leur mode de formation, et leur rôle éventuel dans la tolérance aux métaux et / ou dans la nutrition de la plante. Une étude fine des conditions biogéochimiques régnant à la surface des racines comme le pH, les concentrations ioniques (existence de gradients de concentration?), et la nature des micro-organismes, pourrait permettre sinon de répondre à ces questions, tout au moins, d'apporter des éléments de réponse.

Enfin, l'étude des matrices contaminées et de l'interaction des plantes et des micro-organismes avec ces milieux devrait être facilitée dans les années à venir grâce au développement des techniques de micro-analyse utilisées dans ce travail, et notamment le couplage μ SXRF- μ EXAFS- μ DRX.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Alloway B. J. (1995) Heavy metals in soils, second edition (eds. B. J. Alloway), pp. 367. Blackie academic and professional, London.
- Anderson M. A. et Rubin A. J. (1981) *Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces*. ANN ARBOUR SCIENCE.
- Asher L. E. et Bar-Yosef B. (1982) Effects of pyrophosphate, EDTA, and DTPA on zinc sorption by montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **46**, 271-276.
- Assié M. et Hardy D. (2002) Rapport du Ministère de l'écologie et du développement durable n° 89: Historique national des opérations de curage et perspectives. (Téléchargeable sur le site : www.eau-artois-picardie.fr/etude/etudeinteragence/etude89synthese.pdf).
- Bacha R. E. et Hossner L. R. (1977) Characteristics of coatings formed on rice roots as affected by iron and manganese additions. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **41**, 931-935.
- Baize D. (1988) *Guide des analyses courantes en pédologie*. INRA éditions.
- Baize D. (1997) *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols*. INRA éditions.
- Baize D. (2000) Teneurs en "métaux lourds" dans les sols français. *Courrier de l'environnement de l'INRA* **22**(39), 39-54.
- Baker A. J. M. (1981) Accumulators and excluders - Stratégies in the response of plants heavy metals. *J. of Plant Nutrition* **3**((1-4)), 643-654.
- Barcelò J., Poschenrieder C., et Tolrà R. P. (2003) Importance of phenolics in rhizosphere and roots for plant-metal relationships. *7th Intern. Conf. on the Biogeochem. of Trace Elements, 14-19 June, Uppsala (Sweden)*.
- Batty L. C., Baker A. J. M., Wheeler B. D., et Curtis C. D. (2000) The effect of pH and plaque on the uptake of Cu and Mn in *Phragmites australis* (Cav.) Trin ex. Steudel. *Annals of Botany* **86**, 647-653.
- Batty L. C., Baker A. J. M., et Wheeler B. D. (2002) Aluminium and phosphate uptake by *Phragmites australis* : the role of Fe, Mn and Al root plaques. *Annals of Botany* **89**, 443-449.
- Benckiser G., Santiago S., Neue H. U., Watanabe I., et Ottow J. C. G. (1984) Effect of fertilisation on exudation, deshydrogenase activity, iron-reducing populations and Fe⁺⁺ formation in the rhizosphere of rice (*Oryza sativa* L.) in relation to iron toxicity. *Plant and Soil* **79**, 305-316.
- Benner S. G., Blowes D. W., Herbert R. B., et Ptacek C. J. (1999) Geochemistry of a permeable reactive barrier for metals and acid mine drainage. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2793-2799.
- Bermond A. (1999) Caractérisation chimique de la spéciation des métaux traces dans les sols. In *spéciation des métaux dans le sol*, pp. 73-95. Publications Ecrin, Paris, France.

- Bermond A. et Varrault G. (2001) Diminution de la mobilité des métaux traces des sols par addition de matières organiques insolubilisées. *Recueil des présentations du 4^{ème} congrès international GRUTTE, Novembre 2001, Limoges.*
- Berner R. A. (1981) A new classification of sedimentary environment. *J. Sediment Petrology* **51**, 359-365.
- Berner R. A. (1995) Chemical weathering and its effect on atmospheric CO₂ and climate. In *Chemical weathering rates of silicate minerals*, Vol. 31 (eds. A. F. White et S. L. Brantley), pp. 565-583. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, Washington.
- Bert V. et Deram A. (1999) *Utilisation des plantes dans la dépollution et la réhabilitation des sites contaminés par les métaux lourds*. Guide des phytotechnologies de l'Environnement et du Développement.
- Bert V., Girondelot B., Marseille F., et Laboudigue A. (2003) Use of vegetation and amendment for re-vegetation and stabilisation of a metal-polluted dredged sediment deposit. Mesocosm experiments and field trial. *7th Intern. Conf. on the Biogeochem. of Trace Elements, Uppsala (Sweden), Vol 1-II, p 108-109.*
- Berteau I., Martin S., et Vasiliadis A. (1993) Le curage des cours d'eau lorsque les sédiments contiennent des éléments toxiques. *Courrier de l'environnement de l'INRA n°22* **20**, 27-35.
- Berti W. R. et Cunningham S. D. (2000) Phytostabilization of metals. In *Phytoremediation of toxic metals: using plants to cleaning up the environment* (eds. I. Raskin et B. D. Ensley), pp. 71-88. John Wiley & Sons, inc., New York.
- Bertrand I., Hinsinger P., Jaillard B., et Arvieu J. C. (1999) Dynamics of phosphorus in the rhizosphere of maize and rape grown on synthetic, phosphated calcite and goethite. *Plant and Soil* **211**, 111-119.
- Bochatay L. et Persson P. (2000) Metal ion coordination at the water-manganite (g-MnOOH) interface. I. An EXAFS study of cadmium (II). *J. Coll. Interf. Sci.* **229**, 584-592.
- Boisson-Gruppen J. (1999) Réhabilitation des sols pollués en éléments traces par des amendements minéraux. Faisabilité et durabilité d'après la mobilité des éléments et la phytotoxicité du sol. Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, France.
- Bonnin P. et Desbiez M. O. (1995) Absorption des métaux lourds contenus dans les scories de déphosphoration. *Environ. & Technique* **143**, 54-57.
- Bormann B. T., Wang D., Bormann F. H., Benoit G., April R., et Snyder M. C. (1998) Rapid, plant-induced weathering in an aggrading experimental ecosystem. *Biogeochem.* **43**, 129-155.
- Bostick B. C., Hansel C. M., La Force M. J., et Fendorf S. (2001) Seasonal fluctuation in zinc speciation within a contaminated wetland. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 3823-3829.
- Brooks R. R. (1998) *Plants that hyperaccumulate heavy metals. Their role in phytoremediation, microbiology, archaeology, mineral exploration and phytomining*. CAB international.

- Brown G. E., Calas G., Waychunas G. A., et Petiau J. (1988) X-ray absorption spectroscopy and its applications in mineralogy and geochemistry. In *Review in mineralogy. Spectroscopic methods in mineralogy and geology.*, Vol. 18 (eds. F. C. Hawthorne), pp. 431-512. Mineralogical Society of America, Washington.
- Brown S., Chaney R. L., Hallfrisch J., Ryan J., et Berti W. (2003) Use of soil amendments to reduce the bioavailability of lead, zinc and cadmium in situ. *7th Intern. Conf. on the Biogeochem. of Trace Elements, 14-19 June, Uppsala (Sweden)*.
- Bruce King R. (1994) *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. John Wiley and sons.
- Buatier M. D., Sobanska S., et Elsass F. (2001) TEM-EDX investigation on Zn- and Pb-contaminated soils. *Appl. Geochem.* **16**, 1165-1177.
- Burns R. G. et Burns V. M. (1989) Manganese oxides. In *Marine minerals*, Vol. 6 (eds. R. G. Burns et V. M. Burns), pp. 1-46. Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington.
- Calmano W. et Wellershaus S. (1982) Dredging of contaminated sediments in the Weser estuary: Chemical forms of some heavy metals. *Environ. Technology Letters* **3**, 199-208.
- Calmano W., Alf W., et Förstner U. (1996) Sediment quality assessment : chemical and biological approaches. In *Sediments and toxic substances* (eds. C.-. Förstner), pp. 1-35. Springer-Verlag.
- Calmano W., Mangold S., et Welter E. (2001) An XAFS investigation of the artefacts caused by sequential extraction analyses of Pb-contaminated soils. *Fresenius J. Anal. Chem.* **371**(6), 823-830.
- Cambier P. et Mench M. (1998) Contamination des sols par les métaux lourds et autres éléments traces. In *Sols : interface fragile*, pp. 161-172. INRA éditions.
- Caroll S., O'Day P. A., Esser B., et Randall S. (2002) Speciation and fate of trace metals in estuarine sediments under and oxidized conditions, Seaplane Lagoon, Alameda Naval Air Station (USA). *Geochem. Trans.* **3**(10), 81-101.
- Carroll S. A., O'Day P. A., et Piechowki M. (1998) Rock-water interactions controlling zinc, cadmium, and lead concentrations in surface waters and sediments, U. S. tri-state mining district. 2. Geochemical interpretation. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 956-965.
- Cauwenberg P. et Maes A. (1997) Influence of oxidation on sequential chemical extraction of dredged river sludge. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* **68**, 47-57.
- Cauwenberg P., Verdonck F., et Maes A. (1998) Flotation as a remediation technique for heavily polluted dredged material. 1. A feasibility study. *Sci. Total Environ.* **209**, 113-119.
- Chaignon V. (2001) Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées. - Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides-, Thèse de l'université Aix-Marseille III.
- Chenu C. et Bruand A. (1997) Constituants et organisation du sol. In *Sols : interface fragile*, pp. 3-17. INRA éditions.

- Chin Y. P. et Gschwend P. M. (1991) The abundance, distribution, and configuration of porewater organic colloids in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1309-1317.
- Chlopecka A. et Adriano D. (1996) Mimicked in-situ stabilization of metals in a cropped soil: bioavailability and chemical form of zinc. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 3294-3303.
- Christensen E. R. (1998) Metals, acid-volatile sulfides, organics, and particle distributions of contaminated sediments. *Water Science and Technology* **37**(6-7), 149-156.
- Christensen K. K., Jensen H. S., Andersen F. O., Wigand C., et Holmer M. (1998) Interferences between root plaque formation and phosphorus availability for isoetids in sediments of oligotrophic lakes. *Biogeochem.* **43**(2), 107-128.
- Christensen K. K. et Sand Jensen K. (1998) Precipitated iron and manganese plaques restrict root uptake of phosphorus in *Lobelia dortmanna*. *Canadian Journal of Botany Revue Canadienne De Botanique* **76**(12), 2158-2163.
- Conil P. et Clozel B. (1999) Méthodes physiques de séparation des constituants d'un sol contaminé : une première étape pour déterminer la spéciation des métaux. In *spéciation des métaux dans le sol*, pp. 41-55. Publications Ecrin, Paris, France.
- Cotter-Howells J. et Thornton L. (1991) Sources and pathways of environmental lead to children in a Derbyshire mining village. *Environ. Geoch. and health* **13**,(2), 127-135.
- Cotter-Howells J., Champness P., Charnock J., et Patrick R. (1994) Identification of pyromorphite in mine waste contaminated soils by ATEM and EXAFS. *European J. of Soil Sci.* **45**, 393-402.
- Cotter-Howells J. et Caporn S. (1996) Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. *Appl. Geochem.* **11**, 335-342.
- Cotter-Howells J., Champness P. E., et Charnock J. M. (1999) Mineralogy of Pb-P grains in the roots of *Agrostis capillaris* L. by ATEM and EXAFS. *Mineralogical Mag.* **63**, 777-789.
- Courchesne F. et Gobran G. R. (1997) Mineralogical variations of bulk and rhizosphere soils from a Norway spruce stand. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **61**, 1245-1249.
- Crowder A. A. et Colman D. W. (1993) Formation of manganese oxide plaque on rice roots in solution culture under varying pH and manganese (Mn^{2+}) concentration conditions. *Journal of Plant Nutrition* **16**, 589-599.
- Cunningham S. D., Berti W. R., et Huang J. W. (1995) Phytoremediation of contaminated soils. *Trends in Biotechnol.* **13**, 393-397.
- Cunningham S. D., Copper E., et Berti W. R. (1998) Case studies in the field- In place inactivation and phytoremediation of Pb-contaminated sites. In *Metal contaminated soil - in situ inactivation and phytoremediation*, pp. 235-248. Springer-Verlag, New York,.
- Davis A. et Atkins D. (2001) Metal distribution in Clark Fork river sediments. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 3501-3506.

- De Boodt M. F. (1991) Application of the sorption theory to eliminate heavy metals from wastewaters and contaminated soils. In *Interactions at the soil colloid-soil solution interface*, Vol. 190 (eds. G. H. Bolt, M. F. De Boodt, H. B. Hayes, et B. Mc Bride), pp. 293-320. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- De Knecht J. A., Van Dillen M., Koevoets P. L. M., Schat H., Verkleij J. A. C., et Ernst W. H. O. (1994) Phytochelatins in cadmium sensitive and cadmium tolerant *Silene vulgaris*. *Plant Physiol.*(104), 255-261.
- De Rooij N. M. et Gerrits H. J. (1995) The transport of pollutants from a sludge disposal site. *Europ. Wat. Pollut. Control* **5**(5), 43-55.
- De Vos C. H. R., Schat H., De Wall M. A. M., Vooijs R., et Ernst W. H. O. (1991) Increased resistance to copper-induced damage of the root cell plasmalemma in copper tolerant *Silene cucubatus*. *Physiologia Plantarum* **82**, 523-528.
- Decarreau A. (1985) Partitioning of divalent transition elements between octahedral sheets of trioctahedral smectites and water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1537-1544.
- Decarreau A. (1990) *Matériaux argileux. Structures, propriétés et applications*. La société française de minéralogie et de cristallographie., Paris.
- Di Leo P. et Cuadros J. (2003) ^{113}Cd , ^1H MAS NMR and FTIR analysis of Cd^{2+} adsorption on dioctahedral and trioctahedral smectite. *Clays Clay Miner.* **51**(4), 403-414.
- Di Toro D. M., Mahony J. D., Hansen D. J., Scott K. J., Hicks M. B., Mayrs S. M., et Redmond M. S. (1990) Toxicity of cadmium in sediments : the role of acid-volatile sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.* **9**, 1487-1502.
- Dimitrova S. V. et Mehanjiev D. R. (2000) Interaction of blast-furnace slag with heavy metal ions in water solutions. *Wat. Res.* **34**, 1957-1961.
- Ducaroir J., Cambier P., Leydecker J. P., et Prost R. (1990) Application of soil fractionation methods to the study of the distribution of pollutant metals. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **153**, 349-358.
- Dushenkov S. (2003) Trends in phytoremediation of radionuclides. *Plant and Soil* **249**, 167-175.
- Egli M., Mirabella A., Sartori G., et Fitze P. (2003) Weathering rates as function of climate: results from a climosequence of the Val Geneva (Trentino, italian Alps). *Geoderma* **111**, 99-121.
- Emerson D., Weiss J. V., et Megonigal J. P. (1999) Iron-oxidizing bacteria are associated with ferric hydroxide precipitates (Fe-plaque) on the roots of wetland plants. *Appl. Environ. Microbio.* **65**(6), 2758-2761.
- Emsley J. (1991) *The elements*. Oxford University press.
- Ernst W. H. O., Verkleij J. A. C., et Schat H. (1992) Metal tolerance in plants. *Acta. Bot. Neerl.* **41**(3), 229-248.

- Eusden J. D., Gallagher L., Eighmy T. T., Crannell B. S., Krzanowski J. R., Butler L. G., Cartledge F. K., Emery E. F., Shaw E. L., et Francis C. A. (2002) Petrographic and spectroscopic characterization of phosphate-stabilized mine tailings from Leadville, Colorado. *Waste Manag.* **22**(2), 117-135.
- Fajtl J., Kabrna M., Tichy R., et Ledvina R. (2002) Environmental risks associated with aeration of a freshwater sediment exposed to mine drainage water. *Env. Geology* **41**, 563-570.
- Feng Q., Kanoh H., et Ooi K. (1999) Manganese oxide porous crystals. *J. Mater. Chem.* **9**, 319-333.
- Filipek L. H. (1987) Interaction of Acid Mine Drainage with waters and sediments of West Squaw Creek in the west Shasta mining district, California. *Environ. Sci. Technol.* **21**, 388-396.
- Ford R. et Sparks D. (2000) The nature of Zn precipitates formed in the presence of pyrophyllite. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2479-2483.
- Ford R. G., Scheinost A. C., Scheckel K. G., et Sparks D. L. (1999) The link between clay mineral weathering and the stabilization of Ni surface precipitates. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3140-3144.
- Förstner U., Ahlf W., Calmano W., Kersten M., et Salomons W. (1986) Mobility of heavy metals in dredged harbour sediments. In *Sediments and water interactions*. Springer-Verlag, New York.
- Francis A. J., Dodge C., Rose A. W., et Ramirez A. J. (1989) Aerobic and anaerobic microbial dissolution of toxic metals from coal wastes: Mechanism of action. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 435-441.
- Friedl G., Wehrli B., et Manceau A. (1997) Solid phases in the cycling of manganese in eutrophic lakes. *Geoch. Cosmoch. Acta.* **61**, 275-290.
- Friesl W., Krenn A., et Gerzabek M. H. (2003) In situ immobilization of Zn in soil. *7th Intern. Conf. on the Biogeochem. of Trace Elements, 14-19 June, Uppsala (Sweden)*.
- Fuierer T. A., Lore M., Puckett S. A., et Nancollas G. H. (1994) A mineralization adsorption and mobility study of hydroxyapatite surfaces in the presence of zinc and magnesium ions. *Langmuir* **10**, 4721-4725.
- Gadde R. R. et Laitinen H. A. (1974) Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides. *Analytical Chem.* **46**, 2022-2026.
- Gaillot A. C., Flot D., Drits V. A., Burghammer M., Manceau A., et Lanson B. (2003) Structure of synthetic K-rich birnessites obtained by high-temperature decomposition of KMnO₄. I. Two-layer polytype from a 800°C experiment. *Chemistry of Materials* **15**, 4666-4678.
- Geebelen W., Adriano D., Mench M., Clijsters H., et Vangronsveld J. (2003a) Amendment-induced immobilization of Pb in contaminated soils: effect on Pb, Cu, Zn Cd, Ni, Fe and Mn

- extractability and phytotoxicity. *7th Intern. Conf. on the Biogeochem. of Trace Elements*, 14-19 June, Uppsala (Sweden).
- Geebelen W., Adriano D. C., Van Der Lelie D., Mench M., Carleer R., Clijsters H., et Vangronsveld J. (2003b) Selected bioavailability assays to test the efficacy of amendment-induced immobilization of lead in soils. *Plant and Soil* **249**, 217-228.
- Gerth J. (1990) Unit-cell dimensions of pure and trace metal-associated goethites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 363-371.
- Gier S. et Johns W. D. (2000) Heavy metal-adsorption on micas and clay minerals studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Appl. Clay Sci.* **16**, 289-299.
- Godbold D. L., Horst W. J., Marschner H., Collins J. C., et Thurman D. A. (1983) Root growth and Zn uptake of *Deschampsia caespitosa* as affected by high Zn concentration. *Z. Pflanzenphysiol.* **112**, 315-324.
- Godbold D. L., Horst W. J., Collins J. C., Thurman D. A., et Marschner H. (1984) Accumulation of zinc organic acids in roots of zinc tolerant and non-tolerant ecotypes of *Deschampsia caespitosa*. *J. Plant Physiol.* **116**, 59-69.
- Greipsson S. et Crowder A. A. (1992) Amelioration of copper and nickel toxicity by iron plaque on roots of rice. *Can. J. Bot.* **70**, 824-830.
- Greman H., Persolja J., Lobnik F., et Lestan D. (2001) Modifying lead, zinc and cadmium bioavailability in soil by apatite and EDTA addition. *Fresenius Environ. Bul.* **10**(9), 727-730.
- Grill E., Winnacker E. L., et Zenk M. H. (1987) Phytochelatins, a class of heavy metal binding peptides from plants are functionally analogous to metallothioneins. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **84**, 439-443.
- Hamon R. E., McLaughling M. J., et Cozens G. (2002) Mechanisms of attenuation of metal availability in In situ remediation treatments. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3991-3996.
- Hansel C. M., Fendorf S., Sutton S., et Newville M. (2001) Characterization of Fe plaque and associated metals on the roots of mine-waste impacted aquatic plants. *Environmental Science and Technology* **35**(19), 3863-3868.
- Hansel C. M., La Force M. J., Fendorf S., et Sutton S. (2002) Spatial and temporal association of As and Fe species on aquatic plant roots. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1988-1994.
- Hargé J. C. (1997) Spéciation comparée du zinc, du plomb et du manganèse dans des sols contaminés. Thèse, Université Grenoble I.
- Harrington C. F., Roberts D. J., et Nickless G. (1996) The effect of cadmium, zinc, and copper on the growth, tolerance index, metal uptake, and production of malic acid in two strains of the grass *Festuca rubra*. *Can. J. Bot.* **74**, 1742-1752.

- Hettiarachchi G. M., Pierzynski G. M., et Ransom M. D. (2000) In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 4614-4619.
- Hinsinger P., Jaillard B. D., et Dufey J. E. (1992) Rapid weathering of a trioctahedral mica by roots of ryegrass. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **56**, 977-982.
- Hinsinger P. (1998) How do plant roots acquire mineral nutriment? Chemical processes involved in the rhizosphere. *Adv. Agron.* **64**, 225-265.
- Hinsinger P. (2001a) Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes : a review. *Plant and Soil* **237**, 173-195.
- Hinsinger P. (2001b) Bioavailability of trace elements as related to root-induced chemical changes in the rhizosphere. In *Trace elements in the rhizosphere*. (eds. G. R. Gobran, W. W. Wenzel, et E. Lombi), pp. 25-41. CRC Press LLC.
- Hinsinger P., Barros O., Benedetti M., Noack-Y., et Callot-G. (2001) Plant-induced weathering of a basaltic rock: Experimental evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 137-152.
- Hinsinger P., Plassard C., Tang C., et Jaillard B. (2003) Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints : a review. *Plant and Soil* **248**, 43-59.
- Holt R. F., Dowdy R. H., et Timmons D. R. (1970) Chemistry of sediment in water. In *Agricultural Practices Quality*, pp. 21-34. Iowa State University Press.
- Hoss S., Henschel T., Haitzer M., Traunspurger W., et Steinberg C. E. W. (2001) Toxicity of cadmium to *Caenorhabditis elegans* (Nematoda) in whole sediment and pore water - The ambiguous role of organic matter. *Environmental Toxicology and Chemistry* **20**(12), 2794-2801.
- Hudson-Edwards K., Macklin M., Curtis C., et Vaughan D. (1997) Characterisation of Pb-, Zn-, Cd-, and Cu-bearing phases in river sediments by combined geochemical and mineralogical techniques. In *Contaminated Soil. Proceeding of the 3rd International Conference on Biogeochemistry of Trace Elements*. (eds. R. Prost), pp. 525. INRA éditions.
- Huerta-Diaz M. A. et Morse J. W. (1992) Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2681-2702.
- Huynh T., Tong A. R., Singh B., et Kennedy B. J. (2003) Cd-substituted goethites - A structural investigation by synchrotron X-ray diffraction. *Clays Clay Miner.* **51**(4), 397-402.
- Inskeep W. P. et Baham J. (1983) Competitive complexation of Cd(II) and Cu(II) by water-soluble ligands and Na-montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **47**, 1109-1115.
- Isaure M. P. (2001) Spéciation et transfert du zinc dans un dépôt de sédiment de curage contaminé: Evolution le long du profil pédologique. ph.D. thesis, University of J. Fourier, France.
- Isaure M. P., Laboudigue A., Manceau A., Sarret G., Tiffreau C., Trocellier P., Lamble G., Hazemann J. L., et Chateigner D. (2002) Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment

- by μ -PIXE, μ -SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 1549-1567.
- Jauregui M. A. et Reisenauer H. M. (1982) Dissolution of oxides of manganese and iron by exudate components. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **46**, 314-317.
- Jones D. L., Darrah P. R., et Kochian L. V. (1996) Critical evaluation of organic-acid mediated iron dissolution in the rhizosphere and its potential role in root uptake. *Plant and Soil* **180**, 57-66.
- Jones D. L. (1998) Organic acids in the rhizosphere - a critical review. *Plant and soil* **205**, 25-44.
- Jones D. L., Dennis P. G., Owen A. G., et Van Hees P. A. W. (2003) Organic acid behavior in soils - misconceptions and knowledge gaps. *Plant and Soil* **248**, 31-41.
- Juillot F. (1998) Localisation et spéciation de l'arsenic, du plomb, et du zinc dans des sites et sols contaminés. Comparaison avec un sol développé sur une anomalie géochimique naturelle en plomb. ph.D. thesis, Université Paris 7, France.
- Juillot F., Morin G., Ildefonse P., Trainor T., Benedetti M., Galois L., Calas G., et Brown G. (2003) Occurrence of Zn/Al hydrotalcite in smelter-impacted soils from northern France: Evidence from EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *Am. Mineral.* **88**, 509-526.
- Jungk A. (1989) Dynamics of nutriment movement at the soil-root interface. In *Plants roots. The hidden half* (eds. A. E. Y. Waisel, and U. Kafkafi, eds), pp. 455-481.
- Kabata-Pendias A. et Pendias H. (1992) *Trace elements in soils and plants. 2nd edition*. CRC press.
- Kamnev A. A. et Van Der Lelie D. (2000) Chemical and biological parameters as tools to evaluate and improve heavy metal phytoremediation. *Bioscience Reports* **20**(4), 239-258.
- Kelley C., Mielke R. E., Dimaquibo D., Curtis A. J., et Dewitt J. G. (1999) Adsorption of Eu (III) onto root of water hyacinth. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1439-1443.
- Kersten M. et Förstner U. (1986) Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and costal sediments. *Wat. Sci. Tech.* **18**, 121-130.
- Kiekens L. (1995) Zinc. In *Heavy Metals in Soils, 2nd Edition* (eds. B. J. Alloway), pp. 284-305. Blackie Academic and Professional, London.
- Kirk G. J. D., Santos E. E., et Findenegg G. R. (1999) Phosphate solubilization by organic anion excretion from rice (*Oryza sativa* L.) growing in aerobic soil. *Plant and Soil* **211**, 11-18.
- Kirpichtchikova T., Manceau A., Lanson B., Sarret G., Marcus M. A., et Jacquet T. (2003) Speciation and mobility of heavy metals (Zn, Cu, Pb) in soil contaminated by sewage irrigation. *J. Phys.* **107**, 695-698.
- Knox A. S., Seaman J. C., Mench M. J., et Vangronsveld J. (2001) Remediation of metal and radionuclides contaminated soils by in situ stabilization techniques. In *Environmental restoration of metals-contaminated* (eds. I. K. Iskandar), pp. 21-60. CRC Press LLC.

- Kodama H., Nelson S., Yang A. F., et Kohyama N. (1994) Mineralogy of rhizospheric and non-rhizospheric soils in corn fields. *Clays Clay Miner.* **42**(6), 755-763.
- Koningsberger D. et Prins R. (1988) *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*. Wiley, New York.
- La Force M. J. et Fendorf S. (2000) Solid-Phase Iron Characterization During Common Selective Sequential Extractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **64**, 1608-1615.
- Lamy I., Latrille C., et Ducaroir J. (1999) Apport des fractionnements physiques dans l'étude de la dynamique des éléments traces dans les sols. In *spéciation des métaux dans le sol*, pp. 56-72. Publications Ecrin, Paris, France.
- Lanson B. et Bouchet A. (1995) Identification des minéraux argileux par diffraction des rayons X : apport du traitement numérique. In *Bulletin Centres Rech. Explor.- Prod. Elf aquitaine*, Vol. 19, pp. 91-118.
- Laperche V., Traina S. J., Gaddam P., et Logan T. J. (1996) Chemical and mineralogical characterization of Pb in a contaminated soil: Reactions with synthetic apatite. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 3321-3326.
- Laperche V., Logan T. J., Gaddam P., et Traina S. J. (1997) Effect of apatite amendments on plant uptake of lead from contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2745-2753.
- Leopold I., Gunther D., Schmidt J., et Neumann D. (1999) Phytochelatins and heavy metal tolerance. *Phytochemistry* **50**, 1323-1328.
- Leroyer A., Nisse C., Hemon D., Gruchociak A., Salomez J. L., et Haguenoer J. M. (2000) Environmental lead exposure in a population of children in northern France: Factors affecting lead burden. *Am. J. Ind. Med.* **38**, 281-2889.
- Leroyer A., Hemon D., Nisse C., Bazerques J., Salomez J. L., et Haguenoer J. M. (2001) Environmental exposure to lead in population of adults living in northern France: lead burden levels and their determinants. *The Sci. of the Total Env.* **267**, 87-99.
- Levan M. A. et Riha S. J. (1986) The precipitation of black oxide coatings on flooded conifer roots of low internal porosity. *Plant and Soil* **95**, 33-42.
- Li Y. M. et Chaney R. L. (1998) Case studies in the field-industrial sites : phytostabilization of zinc-smelter contaminated sites : the Palmerton case. In *Metal-contaminated soils : in situ inactivation and phytoremediation* (eds. J. Vangronsveld et S. D. Cunningham), pp. 211-216. Springer Verlag, Berlin.
- Lindsay W. L., Vlek P. L. G., et Chien S. H. (1989) Phosphate minerals. In *Minerals in soil environment* (eds. J. B. Dixon et S. B. Weed), pp. 1089-1130. Soil Sci. Soc. Am., Madison.
- Lothenbach B., Furrer G., et Schulin R. (1997) Immobilization of heavy metals by polynuclear aluminium and montmorillonite compounds. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 1452-1462.

- Lower S. K., Maurice P. A., et Traina S. J. (1998) Simultaneous dissolution of hydroxylapatite and precipitation of hydroxypyromorphite : Direct evidence of homogeneous nucleation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 1773-1780.
- Lusvardi G., Menabue L., et Saladini M. (2002) Reactivity of biological and synthetic hydroxylapatite towards Zn(II) ion, solid-liquid investigations. *J. of Materials Sci : Materials in Medicine* **13**, 91-98.
- Ma L. Q. (1996) Factors influencing the effectiveness and stability of aqueous lead immobilization by hydroxyapatite. *J. Environ. Qual.* **25**, 1420-1429.
- Ma Q. Y., Traina S. J., Logan T. J., et Ryan J. A. (1993) In situ lead immobilization by apatite. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1803-1810.
- Ma Q. Y., Traina S. J., Logan T. J., et Ryan J. A. (1994a) Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Zn on Pb immobilization hydroxyapatite. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1219-1227.
- Ma Q. Y., Traina S. J., Logan T. J., et Ryan J. A. (1994b) Effects of NO_3^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} and CO_3^{2-} on Pb immobilization hydroxyapatite. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 408-418.
- Ma Q. Y., Logan T. J., et Traina S. J. (1995) Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 1118-1126.
- Madejon E., Perez de Mora A., Puente P., et Cabrera F. (2003) Heavy metals and arsenic adsorption by organic materials. *7th Intern. Conf. on the Biogeochem. of Trace Elements, 14-19 June, Uppsala (Sweden)*.
- Maes A., Vanthuyne M., Cauwenberg P., et Engels B. (2003) Metal partitioning in a sulfidic canal sediment: metal solubility as a function of pH combined with EDTA extraction in anoxic conditions. *Sci. Total Environ.* **312**, 181-193.
- Manceau A. et Calas G. (1986) Nickel-bearing clays minerals : II. Intercrystalline distribution of nickel : An X-ray absorption study. *Clay Minerals* **21**, 341-360.
- Manceau A. et Charlet L. (1992) X-ray absorption spectroscopic study of sorption of Cr (III) at the oxide-water interface. I. Molecular mechanism of Cr (III) oxidation on Mn oxides. *J. of Colloid & Interface Sci.* **148**(2), 425-441.
- Manceau A., Gorshkov A. I., et Drits V. A. (1992) Structural Chemistry of Mn, Fe, Co, and Ni in Mn hydrous oxides. II. Information from EXAFS spectroscopy, electron and X-ray diffraction. *Am. Mineral.* **77**, 1144-1157.
- Manceau A. et Drits V. A. (1993) Local structure of ferrihydrite and ferroxhyte by EXAFS spectroscopy. *Clay Minerals* **28**, 165-184.
- Manceau A., Boisset M. C., Sarret G., Hazemann J. L., Mench M., Cambier P., et Prost R. (1996) Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **30**(5), 1540-1552.

- Manceau A. et Gallup D. L. (1997) Removal of selenocyanate in water by precipitation: Characterization of copper-selenium precipitate by X-ray diffraction, and X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 968-976.
- Manceau A., Lanson B., Schlegel M. L., Hargé J. C., Musso M., Eybert-Bérard L., Hazemann J. L., Chateigner D., et Lambelle G. M. (2000a) Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Am. J. Sci.* **300**, 289-343.
- Manceau A., Nagy K. L., Spadini L., et Ragnarsdottir K. V. (2000b) Influence of anionic layer structure of Fe-oxyhydroxides on the structure of Cd surface complexes. *J. Coll. Interf. Sci.* **228**, 306-316.
- Manceau A., Schlegel M. L., Musso M., Sole V. A., Gauthier C., Petit P. E., et Trolard F. (2000c) Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 3646-3661.
- Manceau A., Lanson B., et Drits V. A. (2002a) Structure of heavy metal sorbed birnessite. part III: Results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**(15), 2639-2663.
- Manceau A., Marcus M. A., et Tamura N. (2002b) Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science*, Vol. 49 (eds. P. Fenter, M. Rivers, N. Sturchio, et S. Sutton), pp. 341-428. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, Washington.
- Manceau A., Tamura N., Celestre R., MacDowell A., Geoffroy N., Sposito G., et Padmore H. (2003) Molecular-scale speciation of Zn and Ni in soil ferromanganese nodules from loess soils of the Mississippi Basin. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 75-80.
- Manceau A., Marcus M., Tamura N., Proux O., Geoffroy N., et Lanson B. (2004) Zn speciation in a soil of the Ohio river basin by combining x-ray fluorescence, adsorption and diffraction at micrometer scales of resolution. *Geoch. Cosmoch. Acta*.
- Mandjiny S., Matis K. A., Zouboulis A. I., Fedoroff M., Jeanjean J., Rouchaud J. C., Toulhoat N., Potocek V., Loos-Neskovic C., Mairesles-Torres P., et Jones D. (1998) Calcium hydroxylapatites: evaluation of sorption properties for cadmium ions in aqueous solution. *J. Mat. Sci.* **33**, 5433-5439.
- Marschner H. (1995) *Mineral Nutrition of Higher Plants. Second edition*. Academic press, London.
- Marseille F., Tiffreau C., Laboudigue A., et Lecomte P. (2000) Impact of vegetation on the mobility and bioavailability of trace elements in a dredged sediment deposit; a greenhouse study. *Agronomie* **20**, 547-556.
- Marseille F., Girondelot B., et Sahut C. (2001) Phytoremédiation de sédiments de curage contaminés par des métaux. Projet PHYTODEC. Première année de culture en vase de végétation. Rapport CNRSSP 01/31.

- Martin S. (1997) Les sources de pollution des sols. In *Sols : interface fragile*, pp. 145-159. INRA éditions.
- Mehra A. et Farago M. E. (1994) Metal ions and plant nutrition. In *Plants and the chemical elements*, pp. 56-64. Weinheim publishers.
- Mench M., Morel J. L., et Guckert A. (1985) Liaison du cadmium avec la fraction macromoléculaire soluble des exsudats racinaires de maïs (*Zea mays* L.). *C. R. Acad. Sci. Paris, t. 301, série III*, n°7, 379-382.
- Mench M., Morel J. L., Guckert A., et Guillet B. (1988) Metal binding with root exudates of low molecular weight. *J. of Soil Sci.* **39**, 521-527.
- Mench M. et Martin E. (1991) Mobilization of cadmium and other metals from two soils by root exudates of *Zea mays* L., *Nicotiana tabacum* L. and *Nicotiana rustica* L. *Plant and soil* **132**, 187-196.
- Mench M., Didier V. L., Loffler M., Gomez A., et Masson P. (1994a) A mimicked in situ remediation study of metal-contaminated soils with emphasis on cadmium and lead. *J. Environ. Qual.* **23**, 58-63.
- Mench M., Vangronsveld J., Didier V., et Clijsters H. (1994b) Evaluation of metal mobility, plant availability and immobilisation by chemical agents in a limed-silty soil. *Environ. pollution* **86**, 279-286.
- Mench M., Bussière S., Boisson-Gruppen J., Castaing E., Vangronsveld J., Ruttens A., De Koe T., Bleeker P., Assunção A., et Manceau A. (2003a) Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after *in situ* treatments. *Plant and Soil* **249**, 187-202.
- Mench M., Vangronsveld J., Lepp N. W., Ruttens A., Bleeker P., et Geebelen W. (2003b) Soil amendments for attenuating trace element exposure. In *Natural attenuation of trace element availability in soils*. (eds. R. Hamon et M. McLaughling).
- Mench M. J., Manceau A., Vangronsveld J., Clijsters H., et Mocquot B. (2000) Capacity of soil amendments in lowering the phytoavailability of sludge-borne zinc. *Agronomie* **20**, 383-397.
- Misra D. N. et Bowen R. L. (1981) Interaction of zinc ions with hydroxylapatite. In *Adsorption from aqueous solutions* (eds. P. H. Tewari), pp. 179-192.
- Morel C. et Hinsinger P. (1999) Root-induced modifications of the exchange of phosphate ion between soil solution and soil solid phase. *Plant and Soil* **211**, 103-110.
- Morel J. L., Mench M., et Guckert A. (1986) Measurement of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} binding with mucilage exudates from maize (*Zea mays* L.) roots. *Biol. Fertil. Soils* **2**, 29-34.
- Morel J. L. (1997) Bioavailability of trace elements to terrestrial plants- Chapter 6. In *Soil Ecotoxicology* (eds. J. Tarradellas, G. Bitton, et D. Rossel), pp. 141-176. Lewis Publishers, CRC Press.

- Morin G., Juillot F., Ildefonse P., Calas G., Samama J. C., Chevallier P., et Brown G. E. (2001) Mineralogy of lead in a soil developed on a Pb-mineralized sandstone (Largentière, France). *Am. Mineral.* **86**, 92-104.
- Mullins M., Hardwick K., et Thurman D. A. (1985) Heavy metal location by analytical electron microscopy in conventionally fixed and freeze-substituted roots of metal tolerant and non-tolerant ecotypes. *Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the environment*, 43-46.
- Nelson Y. M., Lion L. W., Ghiorse W. C., et Shuler M. L. (1999) Production of biogenic Mn oxides by *Leprothrix discophora* SS-1 in a chemically defined growth medium and evaluation of their Pb adsorption characteristics. *Appl. Environ. Microbio.* **65**, 175-180.
- Nelson Y. M., Lion L. W., Shuler M., et Ghiorse W. C. (2002) Effect of oxide formation mechanisms on lead adsorption by biogenic manganese (hydr)oxides, iron (hydr)oxides, and their mixture. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 421-425.
- Neubauer S. C., Emerson D., et Megonigal J. P. (2002) Life at the energetic edge : Kinetics of circumneutral iron oxidation by lithotrophic iron-oxidizing bacteria isolated from the wetland-plant rhizosphere. *Appl. Environ. Microbio.* **68**, 3988-3995.
- Neuhausler U., Feng H., et Jones K. W. (2003) Characterization of sulfur in New York New Jersey waterway sediment. *J. Phys. IV* **104**, 439-442.
- Neumann D. et zur-Nieden U. (2001) Silicon and heavy metal tolerance of higher plants. *Phytochemistry* **56**, 685-692.
- Neumann G., Massonneau A., Martinoia E., et Römheld V. (1999) Physiological adaptations to phosphorus deficiency during proteoid root development in white lupin. *Planta* **208**, 373-382.
- Nordborg F. et Olsson S. (1999) Changes in soil mineralogy and exchangeable cation pools in stands of norway spruce planted on former pasture land. *Plant and Soil* **207**, 219-229.
- Nriagu J. O. (1984) Formation and stability of base metal phosphates in soils and sediments. In *Phosphate Minerals* (eds. J. O. Nriagu et P. B. Moore), pp. 318-329,. Springer Verlag, New York.
- Nriagu J. O. (1989) A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* **338**, 47-49.
- O'Day P., Carrol S. A., et Waychunas G. A. (1998) Rock-Water interactions controlling zinc, cadmium, and lead concentrations in surface waters and sediments, US tri-state mining district. 1. Molecular identification using X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 943-955.
- O'Day P., Caroll S. A., Randall S., Martinelli R. E., Anderson S. L., Jelinski J., et Knezovich J. P. (2000) Metal speciation and bioavailability in contaminated estuary sediments, Alameda naval air station, California. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3665-3673.

- Osan J., Kurunczi S., Torok S., et Van Grieken R. (2002) X-Ray analysis of riverbank sediment of the Tisza (Hungary): identification of particles from a mine pollution event. *Spectrochim. Acta Part B Atomic Spec.* **57**, 413-422.
- Ostergren J. D., Brown G. E., Parks G. A., et Tingle T. N. (1999) Quantitative speciation of lead in selected tailings from Leadville, Co. *Environ. Sci. technol.* **33**, 1627-1636.
- Otte M. L., Rozema J., Koster M. S., Haarsma M. S., et Broekman R. A. (1989) Iron plaque on roots of *Aster tripolium* L. : interaction with zinc uptake. *New Phytol.* **11**, 309-317.
- Peaudecerf A. (2002) Influence de cations sorbés sur la dissolution de l'apatite - approches microscopique et macroscopique. ph.D. thesis, University of J. Fourier, France.
- Perret D., Gaillard J. F., Dominik J., et Atteia O. (2000) The diversity of natural Hydrous Iron oxides. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3540-3546.
- Phillips I. et Greenway M. (1997) Lead and cadmium availability in soils under waterlogged and air-dry conditions. *3rd International Conference on Biogeochemistry of Trace Elements*.
- Pickering W. F. (1981) Selective chemical extraction of soil components and bound metal species. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **12**, 233-266.
- Post J. E. (1999) Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* **96**, 3447-3454.
- Qureshi J. A., Hardwick K., et Collin H. A. (1986) Malic acid production in callus cultures of zinc and lead tolerant and non-tolerant *Anthoxanthum odoratum*. *J. Plant Physiol.* **122**, 477-479.
- Qureshi S., Richards B. K., Hay A. G., Tsai C. C., Mc Bride M. B., Baveye P., et Steenhuis T. S. (2003) Effect of microbial activity on trace element release from sewage sludge. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 3361-3366.
- Raskin I. et Ensley B. D. (2000) *Phytoremediation of toxic metals: using plants to cleaning up the environment*. John Wiley & Sons, inc., New York.
- Reeder R. J., Lamble G. M., et Northrup P. A. (1999) XAFS study of the coordination and local relaxation around Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , and Ba^{2+} trace elements in calcite. *Am. Mineralogist* **84**, 1049-1060.
- Ressler T., Wong J., Roos J., et Smith I. L. (2000) Quantitative speciation of Mn-bearing particulates emitted from autos burning (methylcyclopentadienyl) manganese tricarbonyl-added gasolines using XANES spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 950-958.
- Robinson B. H., Chiarucci A., Brooks R. R., Petit D., Kirkman J. H., Gregg P. E. H., et De Dominicis V. (1997) The nickel hyperaccumulator plant *Alyssum bertolonii* as potential agent for phytoremediation and phytomining of nickel. *J. of Geoch. Explor.* **59**, 75-86.
- Römheld V. et Marschner H. (1990) Genotypical differences among graminaceous species in release of phytosiderophores and uptake of iron phytosiderophores. *Plant and Soil* **123**, 147-153.

- Ruby M. V., Davis A., et Nicholson A. (1994) In situ formation of lead phosphates in soils as a method to immobilize lead. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 646-654.
- Ryan J. A., Zhang P., Hesterberg D., Chou J., et Sayers D. E. (2001) Formation of chloropyromorphite in a lead-contaminated soil amended with hydroxylapatite. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 3798-3803.
- Salt D., Prince R., et Pickering I. (2001) Chemical speciation of accumulated metals in plants: evidence from X-ray absorption spectroscopy. *Microchemical Journal* **71**, 255 –259.
- Salt D. E., Prince R. C., Baker A. J. M., Raskin I., et Pickering I. J. (1999) Zinc ligands in the metal hyperaccumulator *Thlaspi Caerulescens* as determined using X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 713-717.
- Sappin-Didier V. (1995) Utilisation de composés inorganiques pour diminuer les flux de métaux dans deux agrosystèmes pollués : étude des mécanismes impliqués par l'emploi d'un composé du fer. Ph.D. thesis, University of Bordeaux I, France.
- Sarret G. (1998) Biogéochimie structurale du zinc et du plomb par spectroscopie EXAFS: Interactions avec des acides humiques, des parois cellulaires de champignon et des lichens. Ph.D. thesis, University J. Fourier, Grenoble, France.
- Sarret G., Vangronsveld J., Manceau A., Musso M., D'Haen J., Menthonnex J. J., et Hazemann J. L. (2001) Accumulation forms of Zn and Pb in *Phaseolus vulgaris* in the presence and absence of EDTA. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 2854 -2859.
- Sarret G., Saumitou-Laprade P., Bert V., Proux O., Hazemann J. L., Traverse A., Marcus M., et Manceau A. (2002) Forms of zinc accumulated in the hyperaccumulator *Arabidopsis halleri*. *Plant Physiol.* **130**, 1815-1826.
- Sarret G., Schroeder W. H., Marcus M. A., Geoffroy N., et Manceau A. (2003) Localization and speciation of Zn in mycorrhized roots by μ SXRF and μ EXAFS. *J. Phys. IV* **107 Part 2**, 1193-1196.
- Sarret G., Balesdent J., Bouziri L., Garnier J. M., Marcus M. A., Geoffroy N., Panfili F., et Manceau A. (2004) Zn speciation in the organic horizon of a contaminated soil by micro X-ray fluorescence, micro and powder EXAFS spectroscopy and isotopic dilution. *Environ. Sci. Technol.*, sous presse.
- Sayer J. A., Cotter-Howells J., Watson C., S. H., et Gadd G. M. (1999) Lead mineral transformation by fungi. *Curr. Biol.* **9**, 691-694.
- Scheinost A., Ford R. G., et Sparks D. L. (1999) The role of Al in the formation of secondary Ni precipitates on pyrophyllite, gibbsite, talc, and amorphous silica : A DRS study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**(19/20), 3193-3203.

- Scheinost A. C., Kretzschmar R., Pfister S., et Roberts D. R. (2002) Combining selective sequential extractions, x-ray absorption spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 5021-5028.
- Schlegel M. L. (2000) De l'adsorption du cobalt et du zinc sur l'hectorite et le quartz, à la nucléation hétérogène de phyllosilicates. Ph.D. thesis, University J. Fourier, Grenoble, France.
- Schlegel M. L., Manceau A., Charlet L., Chateigner D., et Hazemann J. L. (2001) Sorption of metal ions on clay minerals. III. Nucleation and growth of Zn phyllosilicate on the edges of hectorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 4155-4170.
- Schnoor J. (2000) Phytostabilization of metals using hybrid poplar trees. In *Phytoremediation of toxic metals: using plants to cleaning up the environment* (eds. I. Raskin et B. D. Ensley), pp. 133-150. John Wiley & sons, inc., New York.
- Schwartz C. (1997) Phytoextraction des métaux des sols pollués par la plante hyperaccumulatrice *Thlaspi caerulescens*. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 175 p.
- Schwertmann U., Gasser U., et Sticher H. (1989) Chromium-for-iron substitution in synthetic goethites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 1293-1297.
- Schwertmann U. et Taylor R. M. (1989) Iron oxides. In *Minerals in the soil environment* (eds. J. B. Dixon et S. B. Weed), pp. 379. SSSA Book Ser. n°1, Madison.
- Schwertmann U. et Carlson L. (1994) Aluminium influence on iron oxides: XVII. unit-cell parameters and aluminium substitution of natural goethites. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **58**, 256-261.
- Seaman J. C., Arey J. S., et Bertsch P. M. (2001) Immobilization of nickel and other metals in contaminated sediments by hydroxyapatite addition. *J. Environ. Qual.* **30**, 460-469.
- Segin V., Courchesne F., Gagnon C., Naftel S., et Martin R. R. (2003) Impacts of roots on mineral weathering in the rhizosphere of forested soils. *7th Intern. Conf. on the Biogeochem. of Trace Elements*, 14-19 June, Uppsala (Sweden).
- Sery A., Manceau A., et Greaves N. G. (1996) Chemical state of Cd in apatite phosphate ores as determined by EXAFS spectroscopy. *Am. Mineralogist* **81**, 864-873.
- Simpson S., Apte S. C., et Batley G. E. (1998) Effect of short-term resuspension events on trace metal speciation in polluted anoxic sediments. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 620-625.
- Sinaj S., Frossard E., Fardeau J. C., Lhote F., et Morel J. L. (1994) Observation directe de l'altération de scories de déphosphoration après incorporation dans un sol acide cultivé. In *C. R. Acad. Sci. Paris, t. 319, série II*, pp. 1207-1214.
- Sinaj S., Machler F., et Frossard E. (1999) Assessment of isotopically exchangeable zinc in polluted and nonpolluted soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **63**(6), 1618-1625.
- Sobanska S. (1999) Etude de la spéciation du plomb et du zinc dans des poussières industrielles et dans un sol contaminé. approche par méthodes spectroscopiques. Thèse, Université Lille I.

- Sondergaard M., Jensen J. P., et Jeppesen E. (2001) Retention and internal loading of phosphorus in shallow, eutrophic lakes. *The Scientific World* **1**, 427-442.
- Spadini L., Manceau A., Schindler P. W., et Charlet L. (1994) Structure and Stability of Cd^{2+} Surface Complexes on Ferric Oxides. I. Results from EXAFS Spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science* **168**, 73-86.
- Spannagel P., Gerardin R., Jeannot F., et Evrard O. (1997) Analyse et caractérisation approfondies d'une scorie d'aciérie issue de fonte hématite. *Revue Métallurgique-CIT, Mars 1997*, 347-357.
- Sparks D. L. (2003) *Environmental soil chemistry. Second edition*. Elsevier Science.
- Sposito G. (1989) *The chemistry of soils*. Oxford University Press.
- Stanforth R. et Qiu J. (2001) Effect of phosphate treatment on the solubility of lead in contaminated soil. *Env. Geology* **41**, 1-10.
- St-Cyr L. et Crowder A. A. (1987) Relation between Fe, Mn, Cu and Zn in root plaque and leaves of *Phragmites australis*. *International Conference on Heavy Metal in the Environment.*, 466-468.
- St-Cyr L., Fortin D., et Campbell P. G. C. (1993) Microscopic observations of the iron plaque of a submerged aquatic plant (*Vallisneria americana* Michx). *Aquatic Botany* **46**, 155-167.
- Straczek A. (2003) Mobilisation, accumulation et distribution de Zn par et dans des tabacs modifiés pour leur capacité d'excrétion de protons et d'accumulation des métaux, Thèse de l'Ecole National Supérieure Agronomique de Montpellier.
- Stumm W. et Morgan J. J. (1996) *Aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural water, 3rd edition*. Willey, New York.
- Swedlund P. J. et Webster J. G. (2001) Cu and Zn ternary surface formation with SO_4 on ferrihydrite and schwertmannite. *Appl. Geochem.* **16**, 503-511.
- Tack F. M. G., Callewaert O. W. J. J., et Verloo M. G. (1996) Metal solubility as a function of pH in a contaminated, dredged sediment affected by oxidation. *Environ. Pollut.* **91**(2), 199-208.
- Tack F. M. G., Singh S. P., et Verloo M. G. (1999) Leaching behaviour of Cd, Cu, Pb and Zn in surface soils derived from dredged sediments. *Environ. Pollution* **106**, 107-114.
- Teo B. K. (1986) *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*. Springer-Verlag, Berlin.
- Thiry M. et Van Oort F. (1999a) Les phases minérales majeures et mineures d'une friche industrielle de métallurgie des métaux non-ferreux : Etat d'altération, évolution géochimique et devenir des métaux polluants du site de Mortagne-du-Nord. In *spéciation des métaux dans le sol*, pp. 108-135. Publications Ecrin, Paris.
- Thiry M. et Van Oort F. (1999b) De l'échantillonnage à la spéciation : pertinence des analyses minéralogiques par diffraction des rayons X dans les sites et sols pollués par des métaux. In *spéciation des métaux dans le sol*, pp. 96-107. Publications Ecrin, Paris.

- Tiffreau C., Isaure M. P., Laboudigue A., Lors C., et Marseille F. (1999) Problématique des sédiments toxiques : impact sur un sol non pollué du dépôt de sédiments contaminés. Rapport CNRSSP n° 35.
- Tukendorf A. et Rauser W. E. (1990) Change in glutathione and phytochelatins in roots of maize seedlings exposed to cadmium. *Plant Sci.* **70**, 155-166.
- Turner R. G. et Marshall C. (1972) The accumulation of zinc by subcellular fractions of roots of *Agrostis tenuis* sibth. In relation to zinc tolerance. *New Phytol.* **71**, 671-676.
- Urban N. R., Ernst K., et Bernasconi S. (1999) Addition of sulfur to organic matter during early diagenesis of lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**(6), 837-853.
- Valsami-Jones E., Ragnarsdottir K. V., Putnisc A., Bosbach D., Kempf A. J., et Cresseya G. (1998) The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2–7. *Chem. Geology* **151**(1-4), 215-233.
- Van Bladel R., Halen H., et Cloos P. (1993) Calcium-zinc and calcium-cadmium exchange in suspensions of various type of clays. *Clay Minerals* **28**, 33-38.
- Van Cappellen P. et Berner R. A. (1991) Fluoroapatite crystal growth from modified seawater solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1219-1234.
- Van Der Lelie D., Schwitzguebel J. P., Glass D. J., Vangronsveld J., et Baker A. (2001) Assessing Phytoremediation's Progress in the United States and Europe. *Environ. Sci. Technol. A-Pages* **35**, 446 A-452 A.
- Van Proosdij E. M. T. et Reddy K. J. (1997) Immobilization of contaminants with in situ calcite precipitation : a preliminary evalution. In *Contaminated Soils. Proceeding of the 3rd International Conference on Biogeochemistry of Trace Elements*. (eds. R. Prost), pp. 525. INRA éditions.
- Van Steveninck R. F. M., Van Steveninck M. E., Fernando D. R., Godbold D. L., Horst W. J., et Marschner H. (1987a) Identification of zinc-containing globules in roots of a zinc-tolerant ecotype of *Deschampsia caespitosa*. *J. Plant Nutr.* **10**, 1239-1246.
- Van Steveninck R. F. M., Van Steveninck M. E., Fernando D. R., Horst W. J., et Marschner H. (1987b) Deposition of zinc phytate in globular bodies in roots of *Deschampsia caespitosa* ecotypes: a detoxification mechanism ? *J. Plant Physiol.* **131**, 247-257.
- Van Steveninck R. F. M., Barbare A., Fernando D. R., et Van Steveninck M. E. (1994) The binding of zinc, but not cadmium, by phytic acid in roots of crop plants. *Plant and Soil* **167**, 157-164.
- Vangronsveld J., Sterckx J., Van Assche F., et Clijsters H. (1995a) Rehabilitation studies on an old non-ferrous waste dumping ground: effects of revegetation and metal immobilization by beringite. *J. geochem. explor.* **52**, 221-229.

- Vangronsveld J., Van Assche F., et Clijsters H. (1995b) Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: in situ metal immobilization and revegetation. *Environ. Pollution* **87**, 51-59.
- Vangronsveld J., Colpaert J. V., et Van Tichelen K. K. (1996) Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: physico-chemical and biological evaluation of the durability of soil treatment and revegetation. *Environ. Pollution* **94**, 131-140.
- Vangronsveld J. (1998) Case studies in the field-industrial sites : phytostabilization of zinc-smelter contaminated sites : the Lommel-Maatheid case. In *Metal-contaminated soils : in situ inactivation and phytoremediation* (eds. J. Vangronsveld et S. D. Cunningham), pp. 211-216. Springer Verlag, Berlin.
- Vazquez M. D., Barcelo J., Poschenrieder C., Madico J., Hatton P., Baker A. J. M., et Cope G. H. (1992) Localization of zinc and cadmium in *Thlaspi caerulescens* (brassicaceae), a metallophyte that can hyperaccumulate both metals. *J. Plant Physiol.* **140**, 350-355.
- Vazquez M. D., Poschenrieder C., Barcelo J., Baker A. J. M., Hatton P., et Cope G. H. (1994) Compartmentation of zinc in roots and leaves of the zinc hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* J & C Prel. *Bot. Acta* **107**, 243-250.
- Villalobos M., Toner B., Bargar J., et Sposito G. (2003) Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**(14), 2649-2662.
- Voegelin A., Scheinost A. C., Bühlmann K., Barmettler K., et Kretzschmar R. (2002) Slow formation and dissolution of Zn precipitates in soil: A combined column transport and XAFS study. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3749-3754.
- Wainwright S. J. et Woolhouse H. W. (1977) Some physiological aspects of copper and zinc tolerance in *Agrostis tenuis* sibth. : cell elongation and membrane damage. *J. of Experimental Botany* **28**(105), 1029-1036.
- Wallmann K., Petersen W., Reiners C., et Gramm H. (1996) Trace element diagenesis in polluted sediments of the Elbe river. In *Sediments and toxic substances* (eds. W. Calmano et U. Förstner), pp. 197-213. Springer-Verlag, Berlin heidelberg New York.
- Wasserman S. R. (1997) The analysis of mixtures: application of principal component analysis to XAS spectra. *J. Phys. IV* **7**, 203-205.
- Wasserman S. R., Allen P. G., Shuh D. K., Bucher J. J., et Edelstein N. M. (1999) EXAFS and principal component analysis : a new shell game. *J. Synchro. Rad.* **6**, 284-286.
- Waychunas G. A., Fuller C. C., et Davis J. A. (2002) Surface complexation and precipitation for aqueous Zn(II) sorption on ferrihydrite. I: X-ray adsorption extended fine structure spectroscopy analysis. *Geoch. Cosmoch. Acta.* **66**, 1119-1137.

- Waychunas G. A., Fuller C. C., Davis J. A., et Rehr J. J. (2003) Surface complexation and precipitation for aqueous Zn(II) sorption on ferrihydrite. II: XANES analysis and simulation. *Geoch. Cosmoch. Acta* **67**, 1031-1043.
- Webster J. G., Swedlund P. J., et Webster K. S. (1998) Trace metal adsorption onto an Acid Mine Drainage iron(III) oxy hydroxy sulfate. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1361-1368.
- Wehrli B., Friedl G., et Manceau A. (1995) Reaction rates and products of manganese oxidation at the sediment-water interface. In *Aquatic Chemistry: Principles and Applications of Interfacial and Inter-Species Interactions in Aquatic Systems*, Vol. 244 (eds. C. P. Huang, C. O'Melia, et J. J. Morgan), pp. 111-134. American Chemical Society of America.
- Weiss J. V., Emerson D., Backer S. M., et Megonigal J. P. (2003) Enumeration of Fe(II)-oxidizing and Fe(III)-reducing bacteria in the root zone of wetland plants: Implications for a rhizosphere iron cycle. *Biogeochem.* **64**(1), 77-96.
- Welter E., Calmano W., Mangold S., et Tröger L. (1999) Chemical speciation of heavy metals in soils by use of XAFS spectroscopy and electron microscopical techniques. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **364**, 238-244.
- Xia K., Bleam W., et Helmke P. A. (1997a) Studies of the nature of binding sites of first row transition elements bound to aquatic and soil humic substances using X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**(11), 2223-2235.
- Xia K., Bleam W., et Helmke P. A. (1997b) Studies of the nature of Cu²⁺ and Pb²⁺ binding sites in soil humic substances using X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**(11), 2211-2221.
- Xu Y. et Schwartz F. W. (1994) Sorption of Zn²⁺ and Cd²⁺ on hydroxyapatite surfaces. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1472-1480.
- Ye Z. H., Baker A. J. M., Wong M. H., et Willis A. J. (1997) Copper and nickel uptake, accumulation and tolerance in *Typha latifolia* with and without iron plaque on the root surface. *New Phytol.* **136**, 481-488.
- Ye Z. H., Baker A. J. M., Wong M. H., et Willis A. J. (1998) Zinc, lead and cadmium accumulation and tolerance in *Typha latifolia* as affected by iron plaque on the root surface. *Aquatic Botany* **61**(1), 55-67.
- Zachara J. M., Cowan C. E., et Resch C. T. (1991) Sorption of divalent metals on calcite. *Geoch. Cosmoch. Acta* **55**, 1549-1562.
- Zachara J. M., Smith S. C., Resch C. T., et Cowan C. E. (1992) Cadmium sorption to soil separates containing layer silicates and iron and aluminium oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **56**, 1074-1084.
- Zhang F., Romheld V., et Marschner H. (1989) Effect of zinc deficiency in wheat on the release of zinc and iron mobilizing root exudates. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **152**, 205-210.

- Zhang J. H., Lion L. W., Nelson Y. M., Shuler M. L., et Ghiorse W. C. (2002) Kinetics of Mn(II) oxidation by *Leptothrix discophora* SS1. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 773-781.
- Zhang P. et Ryan J. A. (1999) Transformation of Pb(II) from cerrusite to chloropyromorphite in the presence of hydroxylapatite under varying conditions of pH. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 625-630.
- Zhang X., Zhang F., et Mao D. (1998) Effect of iron plaque outside roots on nutrient uptake by rice (*oryza sativa* L.). Zinc uptake by Fe-deficient rice. *Plant and Soil* **202**, 33-39.
- Zhuang F. S., Ma J., et Cao Y. P. (1997) Phosphorus deficiency enhances root exudation of low-molecular weight organic acids and utilization of sparingly soluble inorganic phosphates by radish and rape plants. *Plant and Soil* **196**, 261-264.
- Zhuang Y., Allen H. E., et Fu G. (1994) Effect of aeration of sediment on cadmium binding. *Environ. Tox. Chem.* **13**, 717-724.
- Zoumis T., Schmidt A., Grigorova L., et Calmano W. (2001) Contaminants in sediments : remobilisation and demobilisation. *The Sci. of the Total Env.* **266**, 195-202.

Annexe :

**La spectroscopie EXAFS et μ -EXAFS
et la micro-fluorescence X sur rayonnement
synchrotron (μ -SXRF)**

1- LE RAYONNEMENT SYNCHROTRON

Le rayonnement synchrotron est une radiation électromagnétique émise par des électrons relativistes accélérés dans un champ magnétique à des vitesses proches de celle de la lumière. La radiation est très intense et présente un spectre continu 'blanc' allant de l'infrarouge lointain aux rayons γ . Ce type de rayonnement tient une place prépondérante dans de nombreux domaines scientifiques, grâce d'une part à sa très large distribution spectrale (depuis le proche infrarouge jusqu'aux rayons X durs, à savoir de quelques eV à 10^5 eV) et d'autre part à l'intensité du flux de photons délivré, notamment avec les synchrotron de troisième génération (ESRF, ALS). Pour exemple, les synchrotrons de 1^{ère} génération permettent l'obtention d'un flux de l'ordre de 10^{12} - 10^{13} photon/s/mm²/mrad², ceux de 2^{ème} génération de l'ordre de 10^{14} - 10^{15} photon/s/ μ m²/mrad² et ceux de 3^{ème} génération de 10^{19} - 10^{21} photon/s/ μ m²/mrad², comparé à un flux de l'ordre de 10^8 photon/s/ μ m²/mrad² pour les tubes à rayons X classiques. Les électrons produits et accélérés sont introduits dans l'anneau de stockage maintenu sous vide. Le rayonnement est émis au niveau des aimants de courbures ou des éléments d'insertion (onduleurs ou wigglers). Les onduleurs (composés d'une centaine d'aimants alignés de part et d'autre du faisceau) délivrent un faisceau d'une très grande brillance mais dans un domaine d'énergie restreint, et les wigglers (comprenant moins de pôles magnétiques que les onduleurs) sont utilisés pour produire un flux élevé sur une large gamme spectrale. Chaque source de lumière est caractérisée par son énergie critique d'émission et son flux de photons en fonction de l'énergie. Ces paramètres dépendent de l'énergie des électrons dans l'anneau (6 GeV à l'ESRF, correspondant au domaine d'étude des rayons X durs, 1.9 GeV à l'ALS et 1.85 à DCI du LURE, correspondant à des domaines d'énergie des ultra-violets et rayons X mous). Par exemple, à l'ESRF, pour une énergie de 6 GeV et une intensité de 100mA, un onduleur permet d'obtenir un flux de photons de l'ordre de 10^{18} ph/s/0.1%. Le flux tombe entre 10^{12} et 10^{14} pour un simple aimant de courbure.

Nos expériences sur rayonnement synchrotron ont été effectuées à l'ESRF et à l'ALS.

2- LA SPECTROSCOPIE EXAFS

Cette partie consacrée à la spectroscopie EXAFS a pour objectif de donner les éléments nécessaires pour comprendre le principe et la mise en œuvre de cette méthode. Pour de plus amples informations, on pourra se reporter aux ouvrages spécialisés (Teo, 1986; Koningsberger et Prins, 1988).

2-1 PRINCIPE

La spectroscopie d'absorption des rayons X est basée sur l'interaction des rayons X avec la matière. La méthode consiste à mesurer l'absorbance μx de l'échantillon étudié en fonction de l'énergie du rayonnement incident. En mode transmission, μx est défini par la loi de Beer-Lambert : $I = I_0 \exp(-\mu x)$.

I_0 et I représentent respectivement l'intensité du faisceau incident et l'intensité du faisceau transmis, x , l'épaisseur de l'échantillon, μ le coefficient d'absorption linéaire.

Plusieurs régions sont à considérer dans un spectre d'absorbance (Figure A1-1) :

- la première région se caractérise par une décroissance monotone de l'absorbance en fonction de l'énergie croissante des rayons X. L'énergie incidente est alors inférieure à l'énergie de liaison des électrons de cœur de l'atome cible et les rayons X ne sont donc pas absorbés par l'atome cible.
- la deuxième région se caractérise par une augmentation brutale de l'absorbance, à une valeur d'énergie donnée appelée seuil d'absorption. La valeur E_0 de l'énergie du seuil d'absorption dépend de la nature de l'atome étudié. A cette valeur, l'énergie incidente est égale à l'énergie de liaison des électrons de cœur de l'atome étudié. Avant que l'énergie incidente n'atteigne E_0 , l'électron passe de son état fondamental à un état excité situé au dessous du seuil de l'énergie de Fermi. L'analyse de cette zone du spectre fournit des informations sur la structure électronique de l'atome étudié. Lorsque l'énergie incidente atteint E_0 , l'électron de cœur est éjecté vers le continuum. A des valeurs d'énergies de $E_0 + 50$ eV, l'énergie cinétique du photo-électron éjecté est faible et son libre parcours moyen est grand (plusieurs dizaines d'angstroms). L'onde associée sonde alors un large domaine spatial, et il peut se produire des phénomènes de diffusion multiple avec les atomes voisins. Cette région autour de l'énergie de seuil est appelée XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)
- la troisième région spectrale se caractérise par des oscillations de l'absorbance. Cette région s'étend de $E_0 + 50$ eV à $E_0 + 1000$ eV. A ces énergies, l'énergie cinétique du photo-électron éjecté est suffisante pour qu'il soit considéré comme libre et son libre parcours moyen est de ce fait limité. L'onde sonde un faible domaine spatial autour de l'atome absorbeur ($\sim 3-4$ Å). Dans le cas d'un gaz mono-atomique, l'atome est isolé et, après seuil, l'absorbance décroît de façon monotone. En revanche, dans le cas d'un composé, la sphère de coordination de l'atome cible contient d'autres atomes : l'onde associée au photo-électron éjecté est rétrodiffusée par ces atomes voisins et interfère avec l'onde émergente, donnant lieu à des oscillations de l'absorbance dites oscillations EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). L'étude de ces oscillations fournit des informations structurales sur l'environnement local de l'élément étudié *i.e.* la distance, la nature, le nombre des atomes entourant l'atome absorbeur. Il est donc possible d'étudier des composés amorphes ou mal cristallisés. En outre, la technique est spécifique à un élément cible donné, ce qui en fait une sonde structurale locale et chimiquement sélective.

C'est cette région EXAFS que nous avons utilisée pour accéder à la spéciation du zinc dans les divers échantillons étudiés.

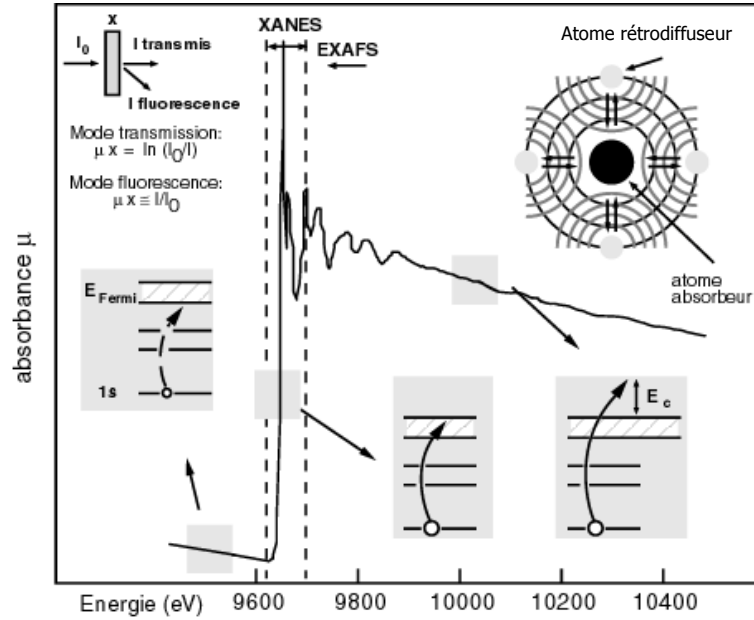


Figure A1-1 : Principe physique de la spectroscopie d'absorption des rayons X, exemple d'un spectre au seuil K du zinc.

2-2 FORMULATION DU SIGNAL EXAFS

Le signal EXAFS représente la somme de toutes les contributions des atomes voisins de l'atome cible. On peut le définir comme une somme de sinusoides amorties, chacune d'elles étant associée à une couche atomique entourant l'atome absorbeur. L'équation EXAFS peut s'écrire :

$$\chi(k) = -S_0^2 \sum_i \frac{N_i}{kR_i^2} |\phi_i(\pi, k)| e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{\frac{-2R_i}{\lambda(k)}} \sin[2kR_i + \phi_i(k) + 2\delta_c(k)]$$

avec k : vecteur d'onde et $k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (h\nu - E_0)}$ où m_e est la masse de l'électron, $h\nu$ l'énergie du photon incident et E_0 l'énergie d'ionisation de l'élément absorbant ($\hbar = h/2\pi$ avec h , constante de Planck)

S_0^2 : facteur d'échelle, terme de réduction d'amplitude dû aux effets multi-électroniques,

N_i : nombre de voisins de type i situés à la distance R_i de l'atome absorbeur

R_i : longueur effective du chemin i

$|\phi_i(\pi, k)|$: amplitude de rétrodiffusion de l'atome de type i

σ_i : facteur de Debye-Waller dans l'approximation d'une distribution gaussienne. Il comprend un terme de désordre statique (distribution des distances) et dynamique (agitation thermique)

λ : libre parcours moyen de l'électron. Il comprend les processus de diffusion inélastique du photo-électron par les électrons de valence

$\delta_c(k)$: fonction de déphasage de l'atome central

$\phi_i(k)$: fonction de déphasage de l'atome rétrodiffuseur

Le terme sinus correspond à la composante oscillante. Il comprend un terme lié à la distance interatomique (R_i) et deux termes électroniques liés à la nature des atomes (ϕ_i et δ_c). La fréquence des oscillations dépend donc de la distance interatomique et de la nature des atomes. Le terme d'amplitude dépend du nombre de voisins (N_i) et du numéro atomique des atomes rétrodiffuseurs dans la couche i (ϕ_i).

L'équation EXAFS est basée sur plusieurs approximations :

- la transition est de nature dipolaire
- l'électron éjecté est d'un niveau s
- les fonctions d'onde de l'électron (dans l'état initial et dans l'état final) sont mono-électroniques ie seul le photo-électron éjecté du niveau $1s$ participe au processus d'absorption (pas d'interaction entre les électrons)
- le potentiel des atomes est de symétrie sphérique
- l'onde sortante est sphérique
- la distribution des distances est harmonique et suit une distribution gaussienne
- l'interaction entre le photo-électron éjecté et l'atome voisin est une diffusion simple ie le trajet du photo-électron est un aller-retour entre l'absorbeur et le rétrodiffuseur. Cette approximation est valable pour des valeurs de k supérieures à $3-4 \text{ \AA}^{-1}$ (libre parcours moyen limité) et pour les premières couches atomiques. Dans les autres cas, la diffusion multiple doit généralement être prise en compte.

2-3 EXTRACTION DE SPECTRE EXAFS ET ANALYSE DES DONNEES

2-3-1 Extraction du spectre EXAFS

Le traitement des données EXAFS (Figure A1-2) consiste à extraire au mieux les oscillations du spectre d'absorption qui traduisent les variations du coefficient d'absorption de l'atome cible dans l'échantillon étudié. L'absorbance mesurée lors de l'expérience contient une composante liée à l'absorption de la matrice (μ_0) et une autre liée à l'atome absorbeur (μ_1) dont il faut s'affranchir pour obtenir le signal EXAFS. On obtient la relation :

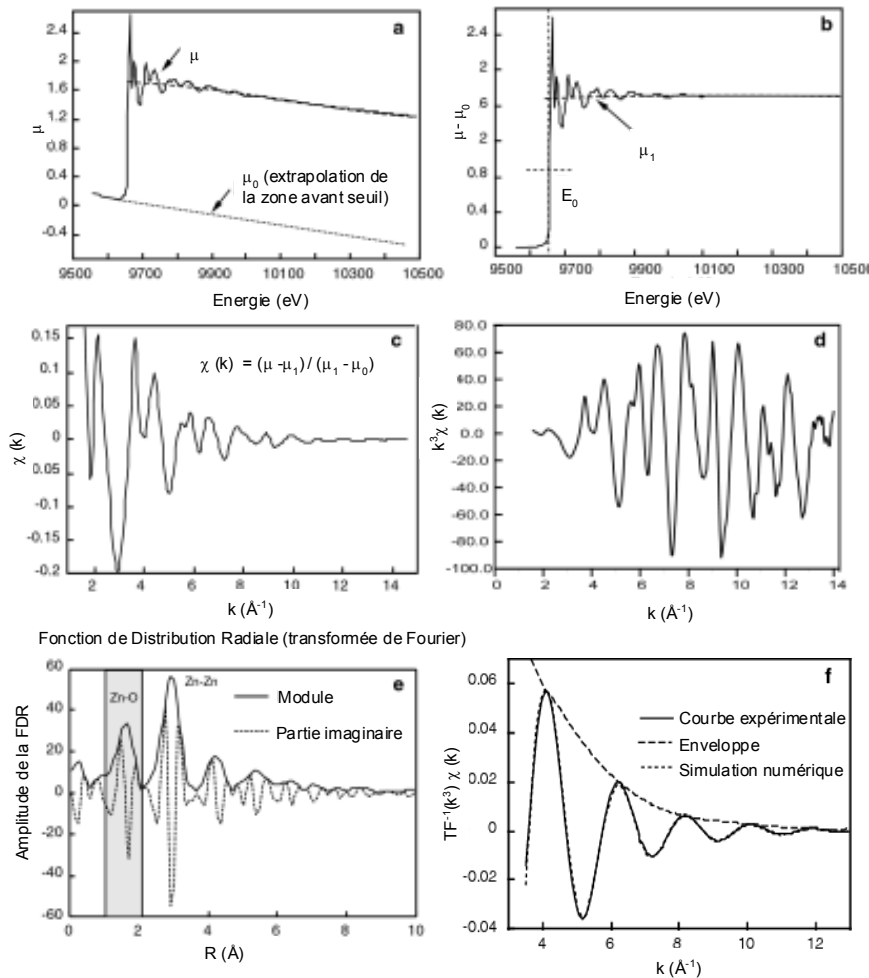
$$\chi = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_1 - \mu_0}$$

μ_0 après seuil est déterminée en extrapolant l'absorption mesurée avant seuil par une fonction polynomiale. μ_1 est déterminée à l'aide d'une fonction spline. Afin de comparer les spectres entre eux, E_0 doit être déterminé de façon identique pour chaque spectre et est déterminé à la mi-hauteur du saut d'absorption.

Le spectre est représenté dans l'espace des k en convertissant $\chi(E)$ en $\chi(k)$ par la relation

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(h\nu - E_0)}$$

Le terme $\exp(-2\sigma_i^2 k^2)$ dans l'équation EXAFS entraîne un amortissement du spectre vers les grandes valeurs de k et l'on atténue cet effet en pondérant le spectre $\chi(k)$ par k^n . Pour donner un poids important à cette zone, on choisit $n = 3$. La transformée de Fourier de la fonction $k^3 \chi(k)$ permet de passer de l'espace réciproque en \AA^{-1} à l'espace réel en \AA . Cependant, le domaine $k^3 \chi(k)$ est borné alors que le domaine d'intégration s'étend de 0 à $+\infty$: les effets des bornes entraînent l'apparition de



lobes sur le modules de la transformée de Fourier qui n'ont pas de signification structurale. Pour atténuer ces lobes sans affecter l'amplitude des pics, on pondère $k^3 \chi(k)$ par une fenêtre d'apodisation de type Kaiser dont les paramètres (bornes, τ) sont judicieusement choisis. On obtient alors une

fonction de distribution radiale (FDR), module des parties réelle et imaginaire de la TF, sur laquelle les contributions des différentes couches atomiques autour de l'atome absorbeur apparaissent sous forme de pics à différentes distances. Cette FDR permet donc de visualiser la distribution des couches atomiques autour de l'atome cible mais les distances visualisées sont légèrement décalées par rapport aux distances réelles du fait des termes de déphasages φ_i et δ_c présents dans la fonction sinus de l'équation EXAFS et non corrigés lors de la TF. Ce décalage est fonction de la distance et de la nature de chaque voisin mais on peut estimer que les distances apparentes sont plus courtes que les distances réelles d'environ 0.3-0.4 Å.

Figure A1-2 : Etapes de l'extraction et de l'analyse des données.

2-4 MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE ET DETECTION DU SIGNAL

Une ligne de lumière est classiquement composée d'un monochromateur (double cristal de silicium) qui permet, à partir du faisceau blanc, de sélectionner une longueur d'onde selon la loi de Bragg, d'un ou plusieurs miroirs servant à rejeter les longueurs d'onde harmoniques, de fentes verticales et horizontales servant à collimater le faisceau, d'un détecteur I0 et d'un détecteur I. L'intensité du faisceau monochromatique I0 est mesurée en amont de l'échantillon par une chambre à ionisation ou une diode. En mode transmission, le détecteur mesurant I, situé en aval de l'échantillon, est également une chambre à ionisation ou une diode. En mode fluorescence, c'est un photomultiplicateur ou d'un détecteur résolu en énergie, positionné à 45° de l'échantillon, qui mesure l'intensité de fluorescence I₁ (Figure A1-3).

Nos expériences ont été réalisées sur la ligne BM 32 de L'ESRF, située à la sortie d'un aimant de courbure. Sur cette ligne, un miroir situé en amont du monochromateur focalise le faisceau verticalement, et un courbeur sur le second cristal du monochromateur le focalise sagittalement. En mode transmission, le détecteur est une diode, en mode fluorescence, il s'agit d'un détecteur multi-éléments au germanium résolu en énergie (Canberra).

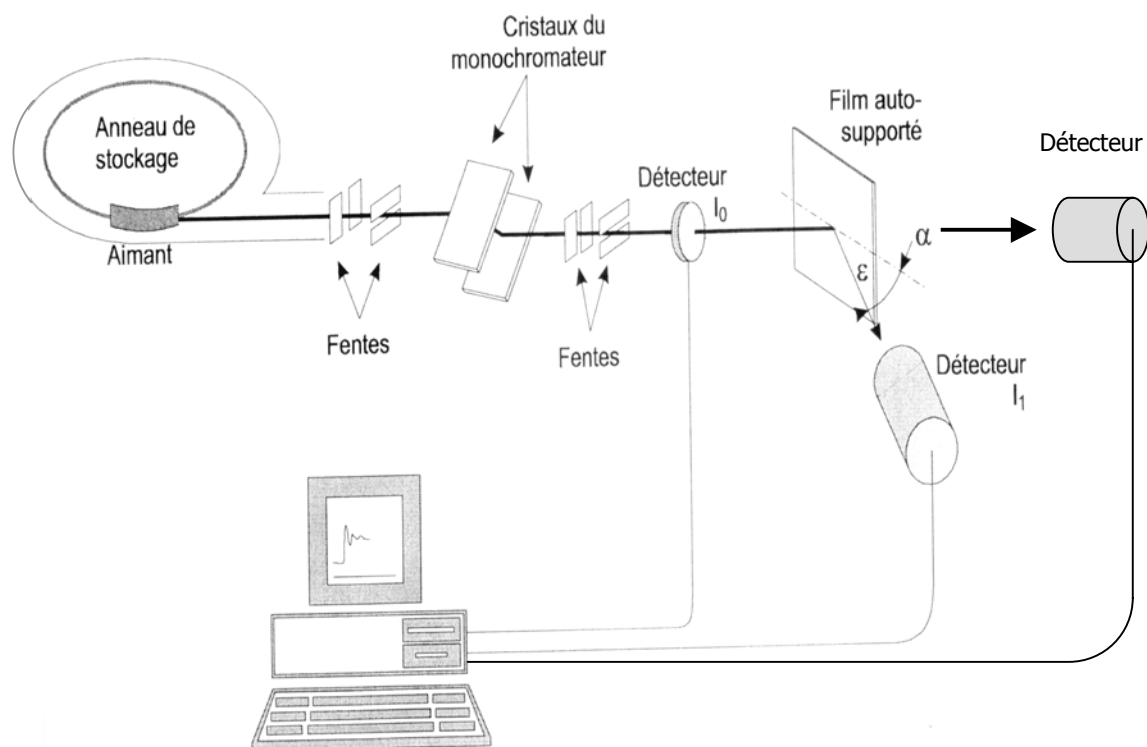


Figure A1-3 : Schéma d'une ligne d'absorption des rayons X.

Les spectres d'absorbance peuvent être enregistrés en mode transmission ou en mode fluorescence. Le mode transmission est une mesure directe du signal d'absorption ($I = I_0 \exp(-\mu x)$) tandis que le mode fluorescence est une mesure indirecte puisque ce sont des mesures de désexcitation radiative (fluorescence) que l'on mesure. Dans ce dernier cas, le signal est directement proportionnel à I/I_0 ($\ln(I/I_0) = \mu x$). Le mode transmission est utilisé pour les échantillons concentrés en élément absorbant alors que le mode fluorescence est utilisé pour les échantillons dilués ou concentrés dans une matrice peu absorbante. Il est impératif que l'élément étudié ne soit pas trop concentré en mode fluorescence afin d'éviter tout phénomène de réabsorption par l'échantillon.

3- LA MICRO-FLUORESCENCE X SUR RAYONNEMENT SYNCHROTRON (μ -SXRF) ET LE MICRO-EXAFS (μ -EXAFS)

Le dispositif d'expérience μ -SXRF et μ -EXAFS diffère d'une configuration d'EXAFS précédemment décrite par les éléments de focalisation du faisceau X et le système de balayage associé. Nos expériences ont été effectuées sur la ligne 10.3.2 de l'ALS, située à la sortie d'un aimant de courbure. Le système de focalisation repose essentiellement sur des miroirs courbes (disposition de Kirkpatrick-Baez) qui permettent de focaliser un faisceau de rayons X (4-12 keV) sur quelques micromètres (McDowell, 1998). Le monochromateur, composé de quatre cristaux, est situé après les

miroirs, peut être déplacé afin de permettre l'utilisation du faisceau blanc focalisé pour les expériences en microfluorescence X.

La détection se fait en mode fluorescence X avec un détecteur solide SiLi.

Les spectres obtenus par μ EXAFS sont traités de façon identique aux spectres obtenus par EXAFS.

4. BASE DE DONNEES DES SPECTRES EXAFS DES PHASES ZINCIFERES ORGANIQUES ET INORGANIQUES UTILISEE

Zn ORGANIQUES

Zn acides humiques (12) (Sarret, 1998)

Zn amine: 2,3 bis mercaptophenyl-amino butane zinc (II)

Zn amine: 2,6 bis mercaptophenylimino(1-ethyl) pyridine zinc (II)

Zn acetate anhydre

Zn acetate dihydrate

Zn acetate en solution (3)

Zn acetylacetonate hydrate

Zn aspartate solution

Zn benzoate poudre

Zn citrate dihydrate

Zn citrate en solution

Zn cysteine poudre

Zn cysteine en solution

Zn di-isopropyl

Zn EDTA

Zn ethylxanthate

Zn formate hydrate

Zn glycine en solution

Zn histidine en solution

Zn lactate en solution

Zn malate poudre

Zn malonate poudre

Zn oxalate dihydrate

Zn oxalate en solution

Zn Phosphanate

Zn phytate

Zn protoporphyrine

Zn salicyate poudre

Zn salicyate solution

Zn INORGANIQUES

OXYDE DE MANGANESE

Zn chalcophanite

Zn birnessite (13)

Zn lithiophorite

Zn-PHYLLOSILICATE(Schelgel, 2001)

Zn hectorite (4)

Zn kérolite (7)

Zn montmorillonite-hydrotalcite-Al, adsorbé (1) et co-précipité (1)

Zn nontronite

OXYDES DE FER

Zn ferrihydrite (5)

Zn goethite, adsorbé (2) et co-précipité

Zn hématite co-précipité

PHOSPHATE DE Zn

Hopéite

Parahopéite

Zn amendement sidérurgique (1, voir chapitre III)

Zn hydroxylapatite (5, voir chapitre III)

Zn phosphate dihydrate

Zn phosphophyllite

MINERAUX DIVERS

Franklinite

Gahnite

Hemimorphite

Hydrozincite

Sphalerite

Willemite

Zn amendement sidérurgique (4, voir chapitre III)

Zn carbonate

Zn hydrotalcite (2)

Zincite

Zn nitrate en solution

Zn nitrate tétrahydrate

Zn sulfate poudre

Thèse de Doctorat - Université de Provence (Aix-Marseille I)

« Etude de l'évolution de la spéciation du zinc dans la phase solide d'un sédiment de curage contaminé, induit par phytostabilisation »

Frédéric PANFILI

Le curage des sédiments des cours d'eau est nécessaire pour limiter les risques d'inondations et permettre la navigation fluviale. A cause des activités humaines, les sédiments de curage sont souvent contaminés en métaux, ce qui rend leur gestion problématique. Dans ce contexte, la phytostabilisation a été testée sur un sédiment de curage contaminé principalement par le zinc. Les plantes (*Agrostis tenuis* et *Festuca rubra*) ont été cultivées en serre, dans des mésocosmes qui contenaient le sédiment amendé (hydroxylapatite et amendement sidérurgique) ou non ; des mésocosmes témoins non-végétalisés ont été placés dans les mêmes conditions. L'objectif principal de ce travail était de caractériser l'évolution de la spéciation du zinc induite par deux ans de phytostabilisation.

Dans un premier temps, les associations géochimiques du zinc dans les différents milieux ont été observées sur des lames minces à l'échelle du micromètre grâce à l'utilisation combinée de techniques de micro-analyse (MEB-EDS, μ XSRF). La spéciation du zinc dans chacune de ces associations a ensuite été déterminée par spectroscopie EXAFS résolue latéralement (μ EXAFS). Le traitement des spectres μ EXAFS par analyse en composantes principales (ACP) a permis l'identification de la sphalérite (ZnS), de la gahnite (ZnAl_2O_4) et de la franklinite (ZnFe_2O_4), qui sont des minéraux primaires certainement d'origine anthropique, et de la ferrihydrite (oxyhydroxyde de fer mal cristallisé) zincifère, d'une association zinc-phosphate, d'un phyllosilicate zincifère et de l'hydrotalcite (oxyhydroxyde d'aluminium) zincifère.

Dans un second temps, les espèces zincifères ainsi identifiées ont été quantifiées à l'échelle macroscopique par spectroscopie EXAFS sur poudre. Les spectres EXAFS ainsi obtenus ont été simulés par combinaisons linéaires des spectres EXAFS des espèces zincifères précédemment identifiées, ce qui a permis d'évaluer l'effet du traitement sur la spéciation moyenne du zinc. En deux ans, elle a évolué de façon significative dans les mésocosmes amendés non-végétalisés, puisque l'on observe une diminution de la proportion de ZnS , la phase zincifère initialement majoritaire dans le sédiment, et la néoformation d'un phosphate de zinc. L'évolution de la spéciation du zinc est spectaculaire dans les mésocosmes végétalisés (amendés ou non), puisque dans ce cas, ZnS a été totalement oxydée, et d'autres phases zincifères, telles qu'un phosphate de zinc et un phyllosilicate zincifère et / ou de l'hydrotalcite zincifère, se sont formées. La gahnite et la franklinite n'ont été observées qu'à l'échelle microscopique et sont donc des phases minoritaires.

L'étude de la surface des racines des plantes par MEB-EDS, μ SXRF et μ EXAFS a permis de mettre en évidence la présence de précipités d'oxydes de manganèse (birnessite) riches en zinc, et parfois en plomb et en cuivre. Cette espèce chimique a été observée uniquement à la surface des racines et représente probablement une contribution minoritaire au processus global de l'immobilisation du zinc.

Au bout de deux années, la phytostabilisation a permis la formation de phases zincifères plus stables que ZnS dans les conditions atmosphériques d'un dépôt de surface, indiquant que le zinc présent dans le sédiment phytostabilisé est potentiellement moins mobile que dans le sédiment seul. Ainsi, dans notre cas, la phytostabilisation limiterait donc la dispersion du zinc dans l'environnement.

MOTS-CLES

Phytoremédiation - phytostabilisation - rhizosphère - spéciation - zinc - sédiment de curage - *Agrostis tenuis* - *Festuca rubra* - hydroxylapatite - scories Thomas - EXAFS - μ EXAFS